REAKTIONEN VON ARYLAZIDEN MIT METALLCHLORIDEN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Ulf Künzel

aus Großgartach

1981

1980

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548921_0010

REAKTIONEN VON ARYLAZIDEN MIT METALLCHLORIDEN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Ulf Künzel

aus Großgartach

1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 1980

Dekan: Professor Dr. E.Reinhard

1. Berichterstatter: Professor Dr. J.Strähle

2. Berichterstatter: Professor Dr. G.Pausewang

Abstract

KÜNZEL, ULF

REAKTIONEN VON ARYLAZIDEN MIT METALLCHLORIDEN

Mit den Metallhalogeniden $MoCl_5$, WCl_6 und VCl_4 setzen sich Phenyl- und Tolylazid zu Metallhalogenid-Arylnitren-Komplexen um. Dabei geben die Arylazide schon bei Zimmertemperatur Stickstoff ab, die Reaktionen verlaufen eindeutig nicht über freie Nitrene.

Bei der Umsetzung von $MoCl_5$ mit Phenylazid tritt neben einer Chlorierung noch Dimerisierung an den aromatischen Ringen auf, so daß mehrere verschiedene Verbindungen nebeneinander entstehen. Massen- und IR-spektroskopische Untersuchungen beweisen aber einwandfrei die Zersetzung des Azids zum Nitrenliganden.

Bei der Reaktion von WCl_6 mit Phenyl- und p-Tolylazid entstehen die Nitrenkomplexe $WCl_2(NC_6H_5)_2$ und $WCl_2(NC_6H_4CH_3)_2$. Daneben kann im Massenspektrum noch die Verbindung $WCl_4(NC_6H_4CH_3)$ nachgewiesen werden. Eine der beiden W-N-Aryl-Gruppen in den Verbindungen $WCl_2(NC_6H_5)_2$ und $WCl_2(N\text{-Tolyl})_2$ besitzt eine lineare Geometrie, während die andere gewinkelt vorliegt. Dies bedeutet im ersten Fall eine sp-Hybridisierung am N-Atom mit einer Metall-Stickstoff-Dreifachbindung, im anderen Falle eine sp^2-Hybridisierung mit einer Metall-Stickstoff-Doppelbindung und einem freien Elektronenpaar am N-Atom.

Stöchiometrische Mengen von VCl_4 und Phenylazid setzen sich zu einem Gemisch verschieden stark chlorierter Vanadium-Phenylnitren-Komplexe um. Durch Zugabe des Azids im 2,5fachen Überschuß läßt sich der Anteil der chlorierten Produkte stark zurückdrängen. Es entsteht die Verbindung $VCl_3NC_6H_5$.

Bei der Umsetzung von VCl_4 mit p-Tolylazid erhält man als Hauptprodukt den Komplex $Cl_3VNC_6H_3CH_3Cl$. Daneben liegt noch das zweifach chlorierte Produkt $Cl_3VNC_6H_2CH_3Cl_2$ vor. Durch Sublimation können zwar von beiden Verbindungen Kristalle erhalten werden, die jedoch für eine Kristallstrukturanalyse ungeeignet waren.

Meinem Lehrer,

Herrn Professor Dr. Joachim Strähle,

möchte ich für das Thema dieser Arbeit, für seine wertvollen Anregungen und freundliche Unterstützung sehr herzlich danken.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
1.	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG.....	1
2.	ALLGEMEINER TEIL.....	7
2.1.	Umsetzungen von $MoCl_5$ mit Phenyl- und Tolylazid.....	7
2.1.1.	Umsetzungen mit Phenylazid in CCl_4 unter Rückfluß.....	7
2.1.1.1.	Massenspektrum und Analyse.....	8
2.1.1.2.	IR-Spektrum.....	11
2.1.2.	Umsetzungen mit Phenylazid in CCl_4 bei Zimmertemperatur.....	15
2.1.3.	Umsetzungen in der Gasphase.....	16
2.1.4.	Diskussion der Ergebnisse.....	16
2.1.5.	Umsetzungen von $MoCl_5$ mit p-Tolylazid in CH_2Cl_2.....	17
2.2.	Umsetzungen von WCl_6 mit Phenyl- und Tolylazid.....	19
2.2.1.	Reaktionen mit Phenylazid in CCl_4.....	19
2.2.1.1.	Massenspektrum.....	19
2.2.1.2.	IR-Spektrum.....	22
2.2.1.3.	Diskussion und Vergleich mit analogen Verbindungen.....	26
2.2.2.	Umsetzung von WCl_6 mit p-Tolylazid in CH_2Cl_2.....	28
2.2.2.1.	Massenspektrum des Produkts.....	29
2.2.2.2.	IR-Spektrum.....	32
2.2.3.	Reaktionen in der Gasphase.....	34

		Seite
2.2.4.	Diskussion der Ergebnisse.....	34
2.3.	Umsetzungen von VCl_4 mit Phenyl- und Tolylazid.....	36
2.3.1.	Allgemeines.....	36
2.3.2.	Reaktionen von VCl_4 mit Phenylazid in CH_2Cl_2.....	37
2.3.2.1.	IR-Spektrum.....	39
2.3.2.2.	Massenspektrum.....	40
2.3.3.	Umsetzung mit Phenylazid im Überschuß....	43
2.3.3.1.	Massenspektrum von $Cl_3VNC_6H_5$.....	44
2.3.3.2.	IR-Spektrum des $Cl_3VNC_6H_5$.....	47
2.3.3.3.	Röntgenographische Untersuchungen.....	50
2.3.3.4.	Diskussion.....	51
2.3.4.	Reaktionen von VCl_4 mit p-Tolylazid.....	52
2.3.4.1.	Massenspektrum.....	53
2.3.4.2.	IR-Spektrum.....	55
2.3.4.3.	Diskussion.....	55
2.3.5.	Umsetzungen in der Gasphase.....	57
2.3.6.	Umsetzungen von VCl_3 mit Phenylazid.....	58
3.	EXPERIMENTELLER TEIL.....	59
3.1.	Allgemeines zur Ausführung der Experimente	59
3.2.	Ausgangsverbindungen.....	59
3.3.	Analysenmethoden.....	62
3.3.1.	Chloranalysen.....	62
3.3.2.	Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffanalysen.....	62
3.4.	Darstellungsmethoden und Analysenergebnisse.....	62

Seite

3.4.1. Umsetzung der Metallchloride in Lösung... 62

3.4.1.1. Umsetzung von $MoCl_5$ mit Phenylazid..... 63

3.4.1.2. Umsetzung von WCl_6 mit Phenylazid..... 64

3.4.1.3. Umsetzung von WCl_6 mit p-Tolylazid..... 64

3.4.1.4. Umsetzung von VCl_4 mit Phenylazid..... 65

3.4.1.5. Umsetzung von VCl_4 mit p-Tolylazid..... 66

3.4.1.6. Umsetzung von VCl_3 mit Phenylazid in Acetonitril..... 66

3.4.2. Umsetzungen in der Gasphase..... 67

3.4.2.1. Reaktionen von Phenylazid mit $MoCl_5$ und WCl_6..... 67

3.4.2.2. Reaktionen von VCl_4 mit Phenylazid..... 68

3.5. Physikalisch-chemische Untersuchungen.... 68

3.5.1. IR-Spektren..... 68

3.5.2. Massenspektren..... 69

3.5.3. GUINIER-Röntgendiagramme..... 70

3.5.4. BUERGER-Präzessionsdiagramme..... 71

ZUSAMMENFASSUNG..... 72

LITERATURVERZEICHNIS..... 75

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

J. Strähle und K. Dehnicke stellten 1965 durch eine Reaktion von Chlorazid mit Vanadintetrachlorid den Nitrenkomplex Vanadium-N-Chlornitren-trichlorid dar[1]. Als Zwischenprodukt entsteht VCl_4N_3, das sich in CCl_4 oder beim Erwärmen unter Stickstoffabspaltung analog dem Curtiusschen Säureabbau in Cl_3VNCl umlagert:

$$VCl_4 + ClN_3 \longrightarrow VCl_4N_3 + 1/2\ Cl_2$$
$$VCl_4N_3 \longrightarrow Cl_3VNCl + N_2$$

Cl_3VNCl kann als Addukt des Chlor-Nitrens Cl-$\bar{N}$: an VCl_3 aufgefaßt werden. Bis zum Jahr 1968 gab es in der Literatur nur wenige Beispiele weiterer Komplexe, in denen ein Nitren durch Komplexbildung stabilisiert ist. Als erstes Beispiel wurde 1959 der tert. Butylimido-Osmium-Komplex OsO_3NR veröffentlicht[2-4], wenige Jahre später die Verbindung $Ta(NR)(NR_2)_3$[5]. In den folgenden Jahren stellte die Gruppe um Chatt Nitrenkomplexe des Rheniums dar[6,7]. Die Osmium- und Rhenium-Verbindungen erhielt man durch Umsetzung der entsprechenden Oxo-Metallverbindung mit einem primären organischen Amin, wobei die Me=O-Bindung analog einer Keto-Funktion reagierte, nach folgender verallgemeinerten Gleichung:

$$(X)_nMe{=}O + RNH_2 \longrightarrow (X)_nMe{=}NR + H_2O$$

Die Tantalverbindung entstand bei der Reaktion von $TaCl_5$

mit $LiNEt_2$[5,8], wobei der Mechanismus bisher noch nicht völlig geklärt werden konnte.

In den siebziger Jahren ist ein wachsendes Interesse auf diesem Gebiet festzustellen. Inzwischen sind von fast allen Nebengruppen-Elementen Nitren-Komplexe bekannt[9], wobei auch die Darstellungsmethoden erweitert wurden. So ist auch eine Übertragung des Nitrenliganden durch $((CH_3)_3Si)_2NR$ möglich. Slawisch stellte 1970 auf diese Weise Cl_3VNCH_3 dar[10]:

$$Cl_3VO + ((CH_3)_3Si)_2NCH_3 \longrightarrow Cl_3VNCH_3 + ((CH_3)_3Si)_2O$$

Andere vielfach angewandte Darstellungsmethoden sind die Addition an Nitrile[11-13]

$$MCl_2 + N{\equiv}C\text{-}R \longrightarrow M(NCCl_2R)$$

und Reaktionen mit organischen Aziden

$$(X)_nMe + RN_3 \longrightarrow (X)_nMeNR + N_2.$$

So sind die einzigen bisher bekannten Alkylimido-Komplexe von Pd, Pt und Rh auf diese Art dargestellt worden[14].

Auf weitere Möglichkeiten zur Darstellung von Nitren-Komplexen soll hier nicht näher eingegangen werden, da diese nur in Einzelfällen Anwendung fanden.

Bemerkenswert am Cl_3VNCl ist, daß es eine lineare Element-Stickstoff-Chlor-Gruppierung enthält. Bei allen anderen bisher hinsichtlich ihrer Molekülstruktur untersuchten

Verbindungen mit einer Element-Stickstoff-Chlor-Gruppe beträgt der Bindungswinkel am Stickstoff 120° oder weniger[15-21]. Die Bestimmung der Kristallstruktur[22] und der Molekülstruktur im Gaszustand[23] des Cl_3VNCl ergaben, daß die Geometrie der VNCl-Gruppierung in beiden Fällen linear ist. Dies würde eine sp-Hybridisierung am Stickstoff bedeuten. Der V-N-Abstand von 1,64 Å spricht für eine V-N-Dreifachbindung. Dehnicke und Liebelt nehmen für die von ihnen dargestellten analogen Verbindungen Cl_3VNBr und Cl_3VNI dieselbe Struktur an[24]. Eine Kristallstrukturanalyse zeigte dann auch, daß Cl_3VNI mit Cl_3VNCl isotyp ist[25].

Offensichtlich kann der Nitrenligand als Zwei-Elektronen- oder Vier-Elektronen-Donor fungieren und dabei eine Me-N-Doppel- oder Dreifachbindung ausbilden, wobei im ersten Fall am Stickstoffatom eine sp^2-Hybridisierung, im anderen Falle eine sp-Hybridisierung angenommen werden muß.

Im Falle der Bindung des Liganden N-R an Hauptgruppenelemente wird stets die gewinkelte Anordnung $E{=}\bar{N}\diagdown R$ beobachtet. Übergangsmetalle mit hohen Oxidationsstufen hingegen stabilisieren aufgrund ihres hohen Elektronenbedarfs die lineare Anordnung M≡N-R, wobei das freie Elektronenpaar des Stickstoffs ein leeres d-Orbital des Metalls auffüllt. Die gewinkelte Geometrie tritt bei Übergangsmetallen nur dann auf, wenn das Zentralatom bereits durch die Koordination anderer Liganden über 18 Elektronen verfügt. So ist zum Beispiel im

$Mo(NC_6H_5)_2(S_2CNEt_2)_2$[26] einer der NC_6H_5-Liganden abgewinkelt.

In Analogie zu den Carbinkomplexen M≡C-R sollte man die entsprechenden Stickstoffverbindungen M≡N-R als Nitrenkomplex bezeichnen, während die gewinkelte Form $M{=}\bar{\bar{N}}\diagdown R$ mit einem freien Elektronenpaar am Stickstoff als Imido-Komplex zu bezeichnen ist.

M≡C-R	M≡N-R	$M{=}\bar{\bar{N}}\diagdown R$
Carbinkomplex	Nitrenkomplex	Imidokomplex

Bei Komplexen, in denen Metalle in niedrigen Oxidationsstufen vorliegen, werden hauptsächlich überbrückende Nitrenliganden beobachtet. In diesem Zusammenhang ist der seit 1967 bekannte Eisenkomplex $(CO)_3Fe\text{-}(N\text{-}C_6H_5)_2\text{-}Fe(CO)_3$ zu nennen, der aus $Fe_2(CO)_9$ und Phenylazid schon bei niedriger Temperatur entsteht[27]. Die Reaktionsbedingungen lassen vermuten, daß zuerst ein Carbonylazidoeisenkomplex entsteht, aus dem dann Stickstoff abgespalten wird[28], d.h. freie Nitrene sollten bei dieser und bei ähnlichen Reaktionen[29] keine Rolle spielen.

Es stellte sich nun die Frage, ob man Verbindungen dieser Art auch durch direkte Umsetzung geeigneter Metallchloride mit Nitrenen erhalten kann. Nitrene lassen sich auf verschiedene Weise darstellen[30-32]. Die reduktive Erzeugung aus Nitroverbindungen oder Nitrosaminen, die oxidative Nitrendarstellung aus Hydrazinen oder Hydroxylaminen ebenso wie die basenkatalysierte α-Eliminierung an

bestimmten organischen Verbindungen erschienen als nicht sehr geeignet für entsprechende Reaktionen. Als bessere Methode bot sich die thermolytische oder photolytische Spaltung eines organischen Azids oder Isocyanats an, die durch die idealen Abspaltungsgruppen N_2 oder CO die wohl allgemeinste Methode zur Nitrenerzeugung darstellt:

$$R\text{-}N_3 \longrightarrow N_2 + R\text{-}\bar{N}:$$
$$R\text{-}NCO \longrightarrow CO + R\text{-}\bar{N}:$$

In dieser Arbeit wurden ausschließlich Phenyl- und Tolylazid als Nitrenquelle verwendet, da diese Azide ab etwa 100°C oder bei UV-Bestrahlung schon bei Zimmertemperatur Stickstoff abgeben.

Als geeignete Partner des Nitrens kommen eigentlich nur Metallhalogenide mit wenigstens zwei freien Elektronen in Frage, da das N-Atom des Nitrens ein Elektronendefizit von zwei Elektronen besitzt. In dieser Arbeit sollten Versuche mit den Elementen der 5. und 6. Nebengruppe durchgeführt werden; dies würde als Metallhalogenide also VX_3, MoX_4 und WX_4 bedingen. Bei diesen Verbindungen handelt es sich allerdings um Festkörper, die bei Reaktionen in organischen Lösungsmitteln nur wenig Aussicht auf Erfolg bieten.

Bekanntlich geben die Chloride dieser Metalle in höheren Oxidationsstufen aber relativ leicht Chlor ab, so daß bei Reaktionen des Nitrens mit VCl_4, $MoCl_5$ und WCl_6 ebenfalls positive Ergebnisse erwartet werden durften. Dabei mußte

allerdings mit einer Fülle von Nebenreaktionen wie Chlorierung am Aromaten des Azids oder gar mit Polymerisation[33,34] gerechnet werden. Es sollte aber möglich sein, den Anteil dieser Nebenreaktion bei richtiger Wahl der Versuchsbedingungen gering zu halten.

2. ALLGEMEINER TEIL

2.1. Umsetzungen von $MoCl_5$ mit Phenyl- und Tolylazid

2.1.1. Umsetzungen mit Phenylazid in CCl_4 unter Rückfluß

Wie in der Einleitung erwähnt, war der Grundgedanke der Reaktion die direkte Umsetzung des Metallchlorids mit einem Nitren. Die Zersetzung des Phenylazids in Phenylnitren Ph-N̈: und N_2 beginnt ab etwa 100°C, wobei die Reaktion explosionsartig abläuft, wenn man mit unverdünntem Azid arbeitet. Unter diesen Voraussetzungen böte eine Vorlage des $MoCl_5$ in unter Rückfluß siedendem Toluol, in die man das ebenfalls in Toluol gelöste Azid langsam eintropft, die besten Bedingungen zur Umsetzung.

Nach Lwowski[35)] haben C-H-haltige Lösungsmittel wie Toluol oder Benzol aber einen entscheidenden Nachteil. Nitrene reagieren mit C-H-Bindungen unter Einschub zu Aminderivaten als Nebenprodukten, die bei einem Überangebot an C-H-haltigen Verbindungen wie in unserem Falle - Toluol als Lösungsmittel - die gewünschten Produkte bis zu einem verschwindend kleinen Anteil zurückdrängen können. C-Cl-Bindungen zeigen dieses Verhalten nicht oder nur sehr wenig. Aus diesem Grunde wurde CCl_4 als Lösungsmittel für $MoCl_5$ und Phenylazid gewählt, das mit einem Siedepunkt von 77°C allerdings unterhalb der Zersetzungstemperatur des Azids lag.

Um eine möglichst vollständige Umsetzung zu erreichen, wurde etwa die doppelte stöchiometrische Menge an Azid zugesetzt. Die anfangs rotbraune Lösung des $MoCl_5$ entfärbte sich, wobei braune Flocken ausfielen. Bei kurzzeitig stärkerer Zugabe des Phenylazids war eine deutliche N_2-Entwicklung bemerkbar. Der braune Niederschlag wurde unter Luftausschluß abfiltriert, mit CCl_4 gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Filtrat war leicht gelb gefärbt und enthielt noch überschüssiges Phenylazid.

Das braune Produkt zeigte auf einer Guinier-Röntgen-Aufnahme keine Reflexe, es war also röntgenamorph. Da es sich in allen gängigen Lösungsmitteln als unlöslich erwies, bestand auch keine Möglichkeit zum Umkristallisieren. Versuche einer Sublimation blieben bis zu einer Temperatur von 180°C erfolglos, bei höherer Temperatur trat Zersetzung ein.

2.1.1.1. Massenspektrum und Analyse

Bis zu einer Quellentemperatur von 180°C und 70 eV traten im Massenspektrum keine Peaks auf. Erst eine Quellentemperatur von 200°C lieferte ein auswertbares Spektrum (Abb. 1). Dabei muß aber offensichtlich eine Zersetzung der Verbindung eingetreten sein, was mit den Erkenntnissen der Sublimationsversuche übereinstimmt. Bei den höchsten Peaks von 248/250, 282/284/286, 316/318/320/322, 350/352/354/356/358 und 384/386/388/390 Masseneinheiten

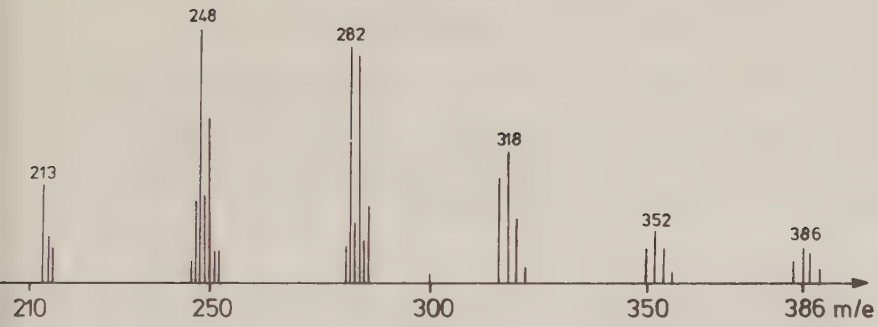


Abb. 1 Massenspektrum des Produktes aus der Reaktion von $MoCl_5$ mit PhN_3

Tabelle 1: Interpretation des Massenspektrums der Abb.1

m/e	Zuordnung
384-390	NC_6HCl_3-C_6HCl_3N
350-354	$NC_6H_2Cl_2$-C_6HCl_3N
316-322	$NC_6H_2Cl_2$-$C_6H_2Cl_2N$
282-286	NC_6H_3Cl-$C_6H_2Cl_2N$
248-252	NC_6H_3Cl-C_6H_3ClN
213-215	NC_6H_3Cl-C_6H_3N

handelt es sich um unterschiedlich stark chlorierte dimere PhN-Bruchstücke. Daß es sich um ein Gemisch dieser Derivate handeln muß und nicht um eine Abspaltung von Cl-Atomen, geht eindeutig aus der Massendifferenz von 34 Einheiten hervor, die sich aus dem Ersatz eines H-Atoms am Benzolring durch ein Cl-Atom ergibt. Bei einer Cl-Abspaltung müßte neben der Veränderung des Isotopenmusters eine Differenz von 35 Einheiten auftreten.

Diese Dimerisierung, die vermutlich durch die Anwesenheit des $MoCl_5$ bewirkt wird, erfolgt offensichtlich nicht über die N-Atome zu Azobenzolderivaten, sondern am Kern. Dies ergibt sich aus dem Defizit von zwei Masseeinheiten bei jeder Peak-Serie, die dem Fehlen von 2 H-Atomen am Benzolring zuzuschreiben ist, was bei einer Verbrückung über die aromatischen Ringe der Fall ist. Aus diesen Erkenntnissen wären die Bruchstücke als $NC_6H_{4-x}Cl_x\text{-}C_6H_{4-x}Cl_xN$ zu formulieren. Möglicherweise existiert auch ein Mo-Komplex der Art $MoCl_4NC_6H_{4-x}Cl_x\text{-}C_6H_{4-x}Cl_xNMoCl_4$. Nach neueren Veröffentlichungen über Reaktionen von Molybdänverbindungen mit Phenylazid[26,36] ist auch ein weiterer Ersatz von 2 Cl-Atomen am Molybdän durch eine NC_6H_5- bzw. $NC_6H_4\text{-}C_6H_4MoCl_4$-Gruppe möglich. Dies würde zu höhermolekularen Derivaten führen, was erklären würde, warum sich das Produkt unlöslich und unsublimierbar zeigt.

Da es sich offensichtlich um ein Gemisch handelte, konnte einer Analyse nur wenig Bedeutung beigemessen werden, einzig das durch Verbrennungsanalyse gefundene Verhältnis

N:C von 1:6 bestätigte die auch im IR-Spektrum gefundene Tatsache, daß sich das Azid zum Nitrenliganden umgesetzt haben muß.

2.1.1.2. IR-Spektrum

Das IR-Spektrum des Präparates ist in Abb. 2 dargestellt. In Tabelle 2 sind die Absorptionen und ihre mögliche Zuordnung verzeichnet.

Es handelt sich um ein linienreiches Spektrum, in dem die gesicherte Zuordnung der Banden sehr schwierig ist. Eindeutige Aussagen lassen sich über die C-H-Schwingungen des aromatischen Ringes machen. Die zwei Banden bei 3037 cm^{-1} und 3027 cm^{-1} entsprechen den C-H-Valenzschwingungen von Benzolringen. Ebenso sind die Banden bei 1570 cm^{-1} und 1561 cm^{-1} dem aromatischen Ringsystem zuzuordnen. Schwieriger wird es bei der Interpretation der Banden zwischen 830 cm^{-1} und 690 cm^{-1}, die bestimmend für das Substitutionsmuster des Benzolringes sind[37]. Bei Monosubstitution sollten zwei starke Banden um 750 cm^{-1} und 690 cm^{-1} auftreten, wie das bei reinem Phenylazid und entsprechenden Verbindungen auch der Fall ist. Das Ausbleiben der Bande bei 690 cm^{-1} zwingt zu der Annahme einer weitergehenden Substitution am Benzolring. Das Auftreten einer Bande bei 750 cm^{-1} und einer Bande bei 830 cm^{-1} bestätigt das Ergebnis des Massenspektrums, daß offenbar ein Gemisch verschieden stark chlorierter Derivate vorliegt.

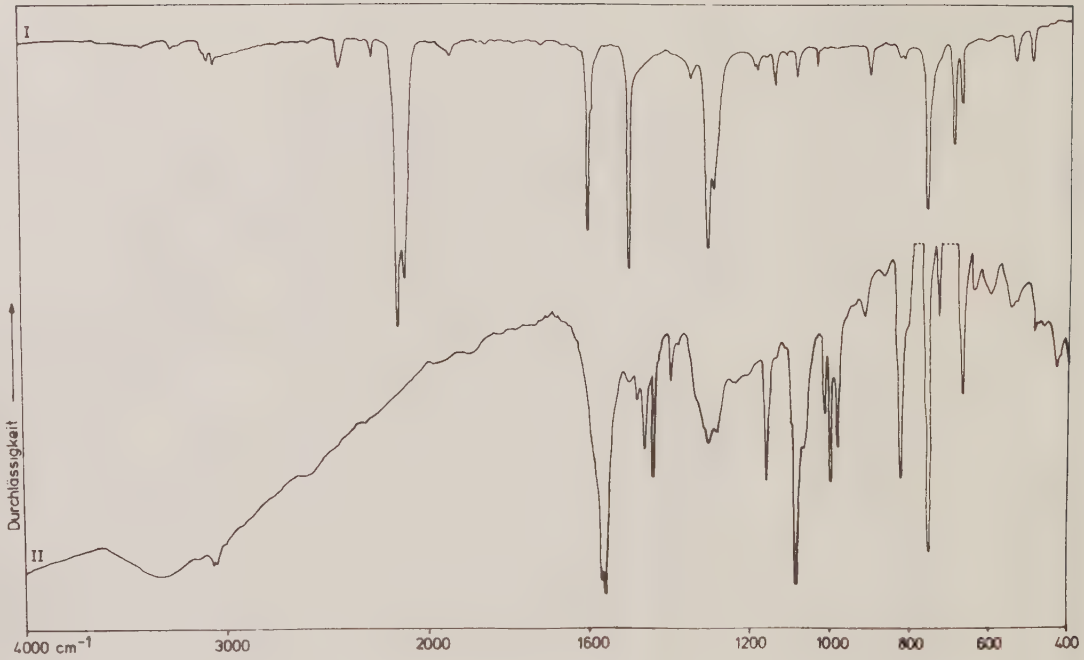


Abb. 2 Die IR-Spektren des Reaktionsproduktes aus $MoCl_5$ und PhN_3 (II) (als KBr-Pressling) und von Phenylazid (I) (als Film auf CsI-Fenstern)

Tabelle 2: Das IR-Spektrum des Produktes aus der Reaktion von $MoCl_5$ mit Phenylazid sowie einige mögliche Zuordnungen der Banden

cm^{-1}	Int.	Zuordnung
3037	m	ν C-H$_{aromat.}$
3027	m	ν C-H$_{aromat.}$
1570	sst	ν C-C$_{aromat.}$
1561	sst	ν C-C$_{aromat.}$
1482	ss	ν C-C$_{aromat.}$
1463	s	
1441	m	
1400	ss	
1305	m	
1161	m	
1088	sst	ν Mo≡N-R
1017	m	
1002	m	
983	m	
827	st	γ C-H$_{aromat.}$
752	sst	γ C-H$_{aromat.}$
730	s	
670	m	

Von besonderem Interesse ist die Zuordnung der Mo-N-Valenzschwingung. Zum Vergleich sind in Tabelle 3 die Interpretationen der Spektren einiger vergleichbarer Verbindungen angegeben.

Tabelle 3: Charakteristische Valenzschwingungsfrequenzen der Gruppe Mo≡N in verschiedenen Verbindungen

Verbindung	Mo≡N (cm^{-1})	Lit.
$(MoNCl_3)_4$	1045	(38)
$(MoNCl_3\ POCl_3)_4$	1049,1042	(39)
$AsPh_4(MoNCl_4)$	1060	(40)
$(AsPh_4)_2(MoNCl_5)$	1059	(41)
$Cl_3PO\text{-}(Cl_4)Mo{\equiv}N\text{-}CCl_3$	1202	(42)
$Cl_3PO\text{-}(Cl_4)Mo{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5$	1207	(42)

Dehnicke et al. erklären die Verschiebung der Mo≡N-Valenzschwingung in den Verbindungen $Cl_3PO\text{-}(Cl_4)Mo{\equiv}N\text{-}CCl_3$ und $Cl_3PO\text{-}(Cl_4)Mo{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5$ gegenüber der freien Mo≡N-Schwingung in Nitrido-Verbindungen mit einer Kopplung der Mo≡N-Schwingung mit der C-N-Valenzschwingung, die die νMo-N kurzwellig, die νC-N langwellig beeinflussen muß. Übernimmt man diese Deutung, so kann die starke Bande bei 1088 cm^{-1}, die im Vergleich zum Spektrum des reinen Phenylazid neu auftritt, der Mo-N-Schwingung zugeordnet werden.

Als weitere wichtige Aussage läßt sich noch anhand des IR-Spektrums das vollständige Verschwinden der Valenzschwingung der Azidgruppe bei 2120 cm^{-1} feststellen. Dies bedeutet erwartungsgemäß, daß das Phenylazid unter Abgabe von N_2 koordiniert wurde, obwohl die Temperatur des siedenden CCl_4 unterhalb der Zersetzungstemperatur des Azids liegt. Diese Tatsache muß der Wirkung des $MoCl_5$ zugeschrieben werden, das offensichtlich die Azidzersetzung bereits bei niedrigen Temperaturen bewirkt, ohne daß dabei freies Nitren als Reaktand auftritt.

2.1.2. Umsetzungen mit Phenylazid in CCl_4 bei Zimmertemperatur

Aus der Erkenntnis des vorhergehenden Versuchs, daß die Umsetzung des Azids schon unterhalb seiner Zersetzungstemperatur abläuft, wurde eine weitere Reaktion bei Zimmertemperatur durchgeführt. Zum Nachweis der Chlorabgabe wurde an die Apparatur ein Gefäß mit einer KJ-Lösung angeschlossen, in die die entstehenden Gase mittels eines schwachen N_2-Stromes übergeführt wurden. Die Stöchiometrie der Reaktanden und die Versuchsdurchführung entsprach dem unter 2.1.1. beschriebenen Versuch. Es zeigte sich keinerlei Abweichung gegenüber der Reaktion in siedendem CCl_4. Bei Zugabe von PhN_3 trat sofort eine N_2-Entwicklung ein. Das Reaktionsprodukt war in seinen Eigenschaften und auch dem IR-Spektrum mit dem vorhergehenden Präparat identisch. Es handelte sich wiederum um ein Gemisch unterschiedlich stark chlorierter Produkte.

Dementsprechend konnte in der KJ-Lösung auch kein Jod nachgewiesen werden. Das Chlor muß also vollständig mit dem Aromaten reagiert haben.

2.1.3. Umsetzungen in der Gasphase

Um Lösungsmitteleinflüsse zu umgehen, boten sich als Alternative auch Reaktionen in der Gasphase an. Zwei verschiedene Techniken wurden angewandt. Im einen Fall wurden zwei Kolben, und zwar der eine mit PhN_3, der andere mit $MoCl_5$ gefüllt, über ein Glasrohr verbunden und Vakuum angelegt. Das Azid mit seinem höheren Dampfdruck hatte hierbei die Möglichkeit, durch das Glasrohr in das Gefäß mit $MoCl_5$ zu dringen und mit diesem zu reagieren. Im anderen Falle wurde in einem Glasrohr $MoCl_5$ vorgelegt und in einem schwachen Stickstoffstrom Phenylazid darübergeleitet. Das $MoCl_5$ konnte durch Ölbad bzw. Heizband aufgeheizt werden. In beiden Fällen zeigte sich eine allmähliche Braunfärbung des $MoCl_5$ schon bei Zimmertemperatur, die sich beim Aufheizen bis 100°C wesentlich beschleunigte.

Die IR-Spektren der beiden Produkte zeigten vollständige Übereinstimmung mit den Derivaten der Versuche in Lösung. Nachteil dieser Reaktionsführung ist allerdings, daß sich das $MoCl_5$ nur oberflächlich umsetzt.

2.1.4. Diskussion der Ergebnisse

Obwohl keine der Reaktionen des $MoCl_5$ mit Phenylazid zu

einem reinen Produkt führten, sind doch einige Ergebnisse bemerkenswert. Die Tatsache, daß das Azid schon bei Raumtemperatur mit dem $MoCl_5$ reagiert, zwingt zu dem Schluß, daß der Mechanismus der Reaktion nicht über ein freies Nitren führt. Aus diesem Grunde würde auch eine Reaktion oberhalb der Zersetzungstemperatur des Azids keinen Beweis für das Vorhandensein des Nitrens liefern. Das Übereinstimmen der IR-Spektren von Produkten aus verschiedenen Reaktionen (Gasphase bzw. Lösung) zeigt, daß die Reaktion zu einem Nitrenkomplex führt, wenngleich sie durch die chlorierende Wirkung des gebildeten Cl_2 uneinheitliche Produkte liefert.

Der Beweis für das Vorhandensein einer Mo-N-Mehrfachbindung ergibt sich aus dem Schwingungsspektrum. Neuere Veröffentlichungen von Reaktionen von Mo-Verbindungen mit Phenylazid bestätigen das Ergebnis[26,36].

2.1.5. Umsetzungen von $MoCl_5$ mit p-Tolylazid in CH_2Cl_2

Reaktionen von $MoCl_5$ mit p-Tolylazid in CH_2Cl_2-Lösung blieben bislang ohne brauchbares Ergebnis. Es fielen in allen Fällen teerige Produkte an, die sich durch keine weitere Bearbeitung umwandeln ließen. Obwohl während der Reaktion eine deutliche N_2-Entwicklung festzustellen war, zeigen die IR-Spektren das Vorhandensein der Azidgruppe. Erst nach Erhitzen auf 100°C lief die Azidzersetzung vollständig ab, wobei die Substanz sehr stark aufquoll, was auf die Bildung von gasförmigem Stickstoff zurück-

zuführen ist. Es ist anzunehmen, daß beim Tolylazid in weit stärkerem Maße als beim Phenylazid eine Polymerisation des Nitrens zu organischen Produkten eintritt.

2.2. Umsetzungen von WCl_6 mit Phenyl- und Tolylazid

2.2.1. Reaktionen mit Phenylazid in CCl_4

Um die Schwierigkeiten, die bei der Umsetzung von $MoCl_5$ mit Phenylazid durch die Chlorierung des organischen Restes auftraten, eingehender zu untersuchen, sollte zusätzlich versucht werden, andere Metallhalogenide einzusetzen. Nachdem bei der Reaktion mit $MoCl_5$ schon bei Zimmertemperatur eine Umsetzung mit dem Azid festgestellt werden konnte, mußte man dies auch für WCl_6 annehmen. Ein Versuch, bei dem WCl_6 in CCl_4 mit Phenylazid umgesetzt wurde, bestätigte dies: in der Flüssigkeit war zunächst eine schwache Blasenentwicklung festzustellen, die sich nach weiterer Azidzugabe verstärkte, wobei leichte Erwärmung eintrat. Das entstandene Produkt wurde unter Stickstoff abgefrittet, mit CCl_4 gewaschen und im Vakuum getrocknet. Bei dem Produkt handelt es sich um ein braunes, amorphes Pulver, das in seinem Verhalten den mit $MoCl_5$ erhaltenen Derivaten sehr ähnlich ist.

2.2.1.1. Massenspektrum

Das Massenspektrum des Produkts zeigte erst bei einer Quellentemperatur von 180°C und 70 eV ein positives Ergebnis (Abb. 3). Die höchsten Peaks bei 434-440 Masseneinheiten sind dabei überraschenderweise dem Molekül $Cl_2W(NC_6H_5)_2$ zuzuordnen, was auch eindeutig durch das Isotopenmuster für zwei Cl-Atome bestätigt wird. Eine

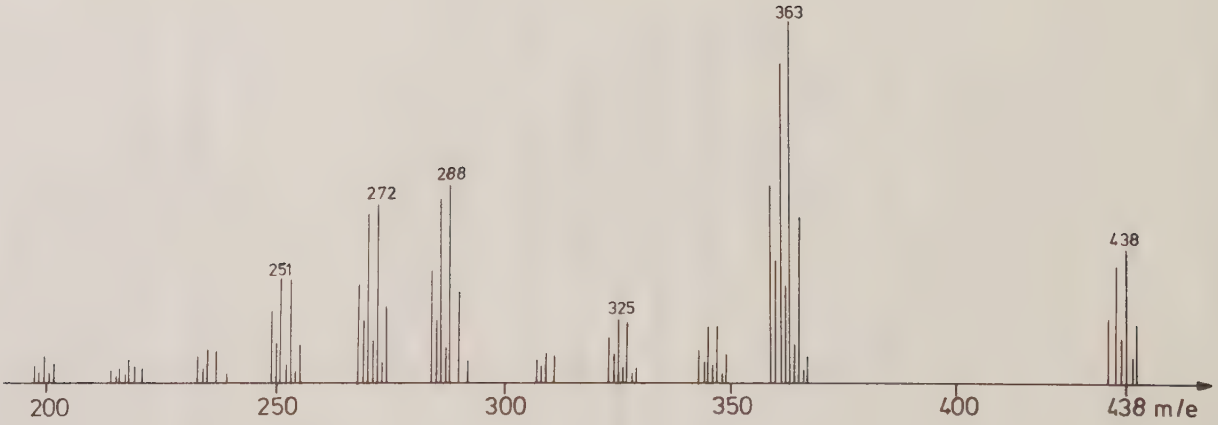


Abb. 3 Massenspektrum des Reaktionsproduktes aus WCl_6 und PhN_3

vollständige Übersicht einschließlich der Interpretation des Spektrums und der Fragmentierung ist in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4: Interpretation des Massenspektrums des Reaktionsproduktes aus WCl_6 und PhN_3

m/e	Zuordnung
434-440	$Cl_2W(NC_6H_5)_2$
359-367	$Cl_2W(NC_6H_5)NH_2$ bzw. $Cl_2WO(NC_6H_5)$
343-349	$Cl_2W(NC_6H_5)$ $(M^+-C_6H_5N)$
323-329	$ClW(NC_6H_5)NH$ bzw. $ClWO(NC_6H_4)$
284-292	$Cl_2W(NH_2)_2$ bzw. Cl_2WO_2
268-274	Cl_2WO $(Cl_2WO(NC_6H_5)-C_6H_5N)$
249-255	$ClWO_2$
233-239	ClWO
214-220	WO_2
198-204	WO
93	$C_6H_5NH_2$
91	C_6H_5N $(M^+-(C_6H_5N)WCl_2)$
77	C_6H_5

So eindeutig der Molekülpeak zuzuordnen ist, so schwierig wird es, Bruchstücke mit geringerer Masse zu identi-

fizieren. Zweimal tritt die Differenz 91 auf, was zweifelsfrei eine Abspaltung von C_6H_5N bedeutet. Ebenso sicher sind Abspaltungen von Cl-Atomen, die in den Differenzen von 284 zu 249 und 268 zu 233, sowie 249 zu 214 und 233 zu 198 zu finden sind. Die Zuordnung ergibt sich dabei eindeutig aus dem Isotopenmuster. Schwer zu interpretieren sind die Peaks bei 359-365 und 284-292, die sich um Differenzen von 75 Masseeinheiten von höheren Peaks unterscheiden. Eine Abspaltung eines Aromaten, wobei 2 H-Atome am Rumpf zurückbleiben, ist nicht anzunehmen. Eher erscheint eine Hydrolyse wahrscheinlich, die zu den Molekülen $Cl_2WO(NC_6H_5)$ und Cl_2WO_2 führen würde. Dies ist insofern anzunehmen, da sich die Probe beim Einführen in die Probenkammer kurzzeitig an der Luft befindet. Zu dieser Annahme paßt auch der Peak bei 93, der sich einem Molekül-Peak von Anilin zuordnen läßt. Der Peak bei 91 entspricht einem Bruchstück PhN des nicht hydrolysierten Produktes.

2.2.1.2. IR-Spektrum

Das IR-Spektrum der Wolframverbindung (Abb. 4) ähnelt in weiten Bereichen dem der analogen Molybdänverbindung. Auffallend ist eine sehr starke und breite Bande bei 1230 cm^{-1}, die in den Ausgangsverbindungen nicht auftritt. Sie ist kennzeichnend für eine W-N-Dreifachbindung. Sie wird auch in anderen Verbindungen dieses Typs beobachtet[43,44]. Da die W≡N-Valenzschwingung des

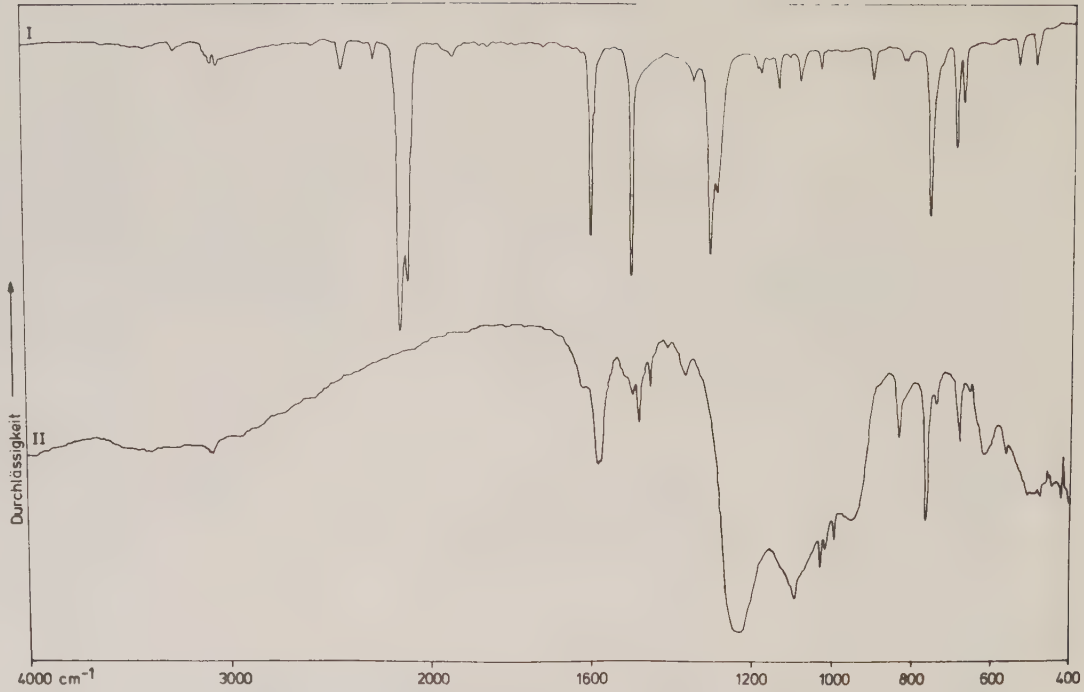


Abb. 4 Die IR-Spektren von PhN_3 (I) (als Film auf CsI-Fenstern) und des Produktes der Reaktion von WCl_6 mit PhN_3 (als KBr-Pressling)

Tabelle 5: Die Banden des IR-Spektrums in Abb. 4 und einige mögliche Zuordnungen

cm^{-1}	Int.	Zuordnung
3025	s	ν C-H$_{aromat.}$
1582	m	ν C-C$_{aromat.}$
1575	m	ν C-C$_{aromat.}$
1498	m	ν C-C$_{aromat.}$
1481	m	ν C-C$_{aromat.}$
1453	s	
1375	s	
1235	sst	ν W≡N-R
1092	st	ν W=N(R)
1030	m	
1019	m	
996	m	
832	m	
761	st	γ C-H$_{aromat.}$
680	m	γ C-H$_{aromat.}$

terminalen Nitridoliganden, wie sie in den Komplexen $[Cl_4W{\equiv}N]^-$ und $[Cl_5W{\equiv}N]^{2-}$ vorliegt[40,41], bei 1036 cm^{-1} bzw. 1025 cm^{-1} auftritt, ist die beobachtete Verschiebung um etwa 200 cm^{-1} eine Folge des Kopplungseffektes

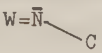
mit der N-C-Valenzschwingung. Das Auftreten dieser Kopplung ist zugleich ein Beweis für die Linearität der Baugruppe W≡N-C, da bei gewinkelter Anordnung  keine so starke Kopplung beobachtet werden sollte. Tabelle 6 zeigt die Lage der Banden der W≡N-Valenzschwingung in analogen Verbindungen.

Tabelle 6: Charakteristische Valenzschwingungsfrequenzen ν der Gruppe W≡N in verschiedenen Verbindungen

Substanz	W≡N(cm^{-1})	Lit.
Cl_3PO-(Cl_4)W≡N-CCl_3	1252	(43)
Cl_3PO-(Cl_4)W≡N-C_2Cl_5	1255	(43)
($AsPh_4$)(Cl_5W≡N-CCl_3	1265	(43)
($AsPh_4$)(Cl_5W≡N-C_2Cl_5	1268	(43)
Cl_4W≡N-CCl_2-CH_3	1280	(11)
Cl_4W≡N-CCl_2CCl_3	1293	(11)
Cl_4W≡N-CCl_2Ph	1282	(11)
Cl_4W≡N-$CCl_2C(CH_3)_3$	1267	(11)
Cl_4W≡N-CCl_2CH_2Cl	1304	(11)
Cl_4W≡N-CCl_2CHCl_2	1303	(11)
Cl_4W≡N-$CCl_2CH=CH_2$	1310	(11)
Cl_4W≡N-$CCl_2C_6H_4Cl$	1280	(11)
Cl_4W≡N-$CCl_2C_6H_4CH_3$	1272	(11)

Eine weitere starke Bande bei 1092 cm^{-1} käme ebenfalls für eine W-N-Bindung in Frage, vor allem dann, wenn man eine leichte Bindungsabschwächung der Dreifachbindung in Betracht zieht. Berücksichtigt man die Neigung des Wolframs zur Koordinationszahl 6, so kann man annehmen, daß im Kristallverband die Cl-Atome Brückenbindungen ausbilden. (Dabei entsteht eine polymere Struktur, in der die Nitrenliganden aufgrund ihres Trans-Effekts cis zueinander angeordnet sein müssen.) Das Wolfram ist somit von 4 Cl- und 2 PhN-Liganden umgeben und erreicht eine Edelgaskonfiguration mit 18 Elektronen, wenn einer der PhN-Liganden dreifach und der zweite doppelt gebunden ist.

Die Lage der Aromatenbanden bei 3025 cm^{-1}, 1582 cm^{-1}, 1575 cm^{-1}, 1481 cm^{-1}, ebenso die bei 761 cm^{-1} und 680 cm^{-1}, die für 5 benachbarte H-Atome, also Mono-Substitution charakteristisch sind, kann zweifelsfrei dem Spektrum entnommen werden.

2.2.1.3. Diskussion und Vergleich mit analogen Verbindungen

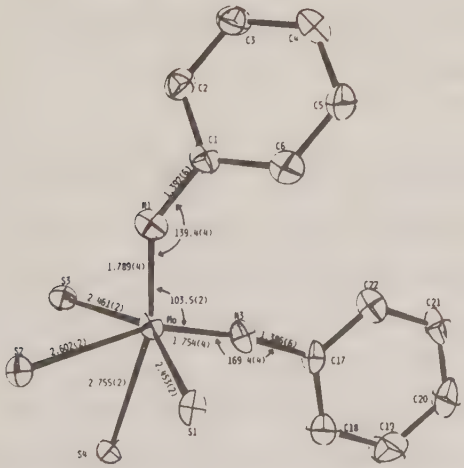
An dieser Stelle ist der Vergleich mit neueren Veröffentlichungen angebracht. Haymore et al. publizierten 1978 die Umsetzung von $W(CO)_2(Et_2dtc)_2^{*}PPh_3$ mit Tolylazid[45] und $Mo(CO)_2(Et_2dtc)_2$ mit Phenylazid[26,36]. In beiden Fällen reagierte das Azid in Übereinstimmung mit den in

---

* Et_2dtc = $(S_2CN(C_2H_5)_2)$

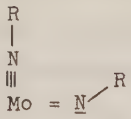
dieser Arbeit gemachten Erfahrungen schon bei Zimmertemperatur. Mit der Wolframverbindung wurde das Produkt $W(CO)(N\text{-Tolyl})(Et_2dtc)_2$ erhalten, über das bisher noch keine weiteren Angaben vorliegen. Dagegen konnten bei der Umsetzung mit dem Molybdän-Derivat Kristalle erhalten werden, mit denen eine Kristallstrukturuntersuchung durchgeführt wurde. Die Strukturbestimmung ergab die Verbindung $(Et_2dtc)_2Mo(NPh)_2$.
In Abb. 5 ist eine schematische Darstellung des Moleküls wiedergegeben.

Abb. 5 Die Struktur der Verbindung $(Et_2dtc)_2Mo(NPh)_2$



Wie die Bindungswinkel der Mo-N-C-Bindungen zeigen, liegt hier in erster Näherung eine lineare M≡N-R-Gruppe (Winkel

169°) und eine gewinkelte $M{=}\bar{N}\diagdown_{R}$-Gruppe (Winkel 139°) vor:



Eine zweifach lineare Form ist bei Beachtung der 18-Elektronen-Regel unwahrscheinlich, da sie zu einer 20-Elektronen-Konfiguration führen würde.

Dieses unterschiedliche Bindungsverhalten des Liganden N-R ist, wie bereits erwähnt, auch für die in dieser Arbeit dargestellte Verbindung $Cl_2W(N\text{-}R)_2$ anzunehmen. Damit sind die Banden bei 1235 cm^{-1} bzw. 1092 cm^{-1} den W-N-Schwingungen einer linearen bzw. gewinkelten W-N-R-Anordnung zuzuordnen.

2.2.2. Umsetzung von WCl_6 mit p-Tolylazid in CH_2Cl_2

Die Umsetzung wurde mit derselben Anordnung durchgeführt wie in allen bisherigen Versuchen. Schon nach geringer Zugabe des p-Tolylazids bildeten sich an der Gefäßwand gelbrote Kristallnadeln, die sich bei weiterer Zugabe des Azids wieder auflösen. Es kann sich bei diesen Kristallen möglicherweise um ein Addukt des Azids an WCl_6 handeln oder auch schon um ein teilweise zu $Cl_4W{\equiv}N$-Tolyl umgesetztes Produkt. Es war nicht möglich, dieses Produkt abzufangen und zu untersuchen. Das Endprodukt war in CH_2Cl_2 löslich, beim Abfiltrieren blieb

auf der Fritte kein Rückstand. Beim Einengen des Filtrats fiel ein braunrotes Konglomerat aus, das durch Auswaschen mit Hexan von überschüssigem Tolylazid getrennt wurde.

In einer KI-Lösung, in die die bei der Reaktion entstehenden Gase eingeleitet wurden, war freies Jod nachweisbar, d.h. es muß Chlor entstanden sein. Eine Titration ergab zwar nur eine geringe Menge, es muß aber angenommen werden, daß ein großer Teil des Chlors im CH_2Cl_2 gelöst zurückblieb.

2.2.2.1. Massenspektrum des Produkts

Das Massenspektrum (Abb. 6) wurde bei einer Quellentemperatur von 180°C und 70 eV durchgeführt. Die höchsten Peaks bei 462-468 Einheiten müssen dem Molekül $Cl_2W(N\text{-}Tol)_2$ zugeordnet werden. Die nächsten Peaks bei 427-435 könnten zunächst auf eine Chlor-Abspaltung deuten, wogegen allerdings eindeutig das Isotopenmuster der Peaks mit W^{183} spricht. Es muß aus diesem Grund für diese Peaks ein weiterer Molekülpeak für das Molekül $Cl_4W{\equiv}N$-Tolyl angenommen werden. Die nächst tieferen Peaks bei 392-400 können sogar drei verschiedenen Molekülen bzw. Bruchstücken zugeordnet werden: WCl_6, $WCl_3{\equiv}N$-Tolyl oder $W(N\text{-}Tolyl)_2$. Auch hier kann das Cl-Isotopenmuster Auskunft geben, das eindeutig WCl_6 ausschließt. Dagegen lassen sich die beiden Bruchstücke nicht trennen, da W-N-Tolyl keinen Beitrag zu dem Chlorisotopenmuster liefert. Aufgrund der relativen Intensität der

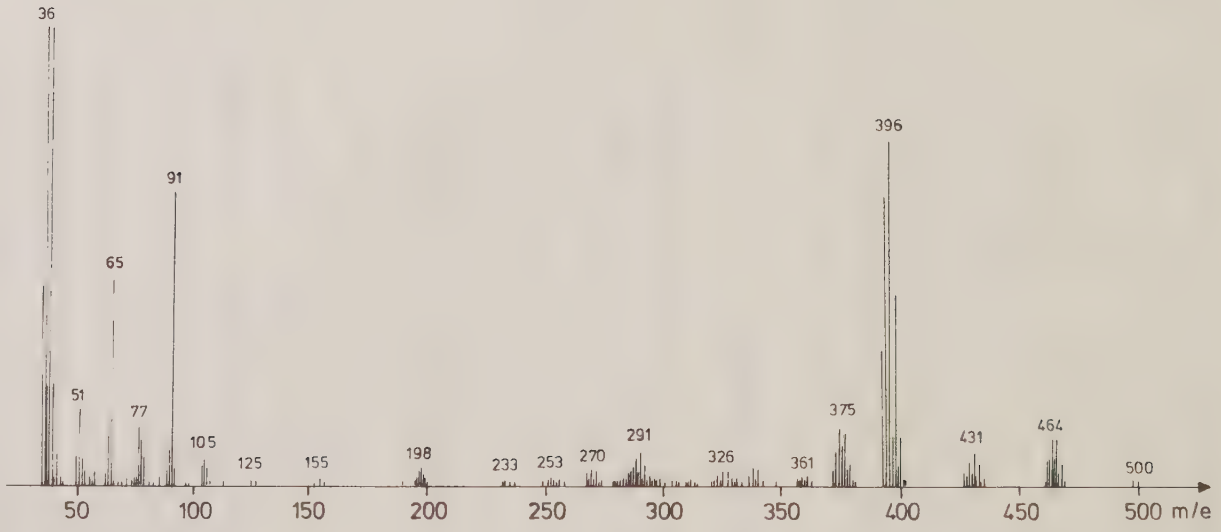


Abb. 6 Massenspektrum des Reaktionsproduktes aus WCl_6 und p-Tolylazid

Peaks ist anzunehmen, daß es sich um ein Gemisch aus beiden handelt.

Die Möglichkeit der Mehrfachzuordnung solcher Peakserien ergibt sich aus einer zufälligen Übereinstimmung. Die Gruppierung N-Tolyl entspricht nämlich in ihrer Masse genau 3 Cl-Atomen der Masse 35.

In Tabelle 7 sind die Peaks und ihre Interpretation zusammengestellt.

Tabelle 7: Interpretation des Massenspektrums des Reaktionsproduktes aus WCl_6 und p-Tolylazid

m/e	Zuordnung
462-468	$Cl_2W(N\text{-}Tol)_2$
427-433	$ClW(N\text{-}Tol)_2$ und $Cl_4WN\text{-}Tol$
392-398	$W(N\text{-}Tol)_2$ und $Cl_3WN\text{-}Tol$
373-377	$Cl_2WN\text{-}TolNH_2$ bzw. $Cl_2WN\text{-}TolO$
357-363	$Cl_2WN\text{-}Tol$ $(M^+\text{-}N\text{-}Tol)$
322-328	$ClWN\text{-}Tol$
287-295	$WN\text{-}Tol$
196-199	$\left[W(N\text{-}Tol)_2\right]^{2+}$
105	$N\text{-}Tol$
91	$C_6H_4CH_3$

2.2.2.2. IR-Spektrum

Aus IR-Spektren (Abb. 7) lassen sich wie bei den bisherigen Produkten im wesentlichen nur die Aromatenbanden sicher zuordnen. Die Bande bei 3025 cm^{-1} und 1585 cm^{-1} bzw. 1480 cm^{-1} unterscheiden sich in ihrer Lage kaum von denen der Phenylnitrenbanden der anderen Verbindungen. Erwartungsgemäß treten im Bereich, der für die Substitution charakteristisch ist, Banden auf, die auf para-Substitution hinweisen. In dem für die W≡N-Schwingung in Frage kommenden Bereich liegen drei Banden bei 1260 cm^{-1}, 1170 cm^{-1} und 1090 cm^{-1} vor. Da zwischen 1200 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} auch Absorptionen der Aromatenschwingungen liegen, ist eine eindeutige Zuordnung nur schwer möglich.

Tabelle 8: IR-Spektrum des Reaktionsproduktes aus WCl_6 und p-Tolylazid sowie einige Zuordnungen

(cm^{-1})	Int.		Zuordnung
1595	st	ν	C-C$_{aromat.}$
1580	st	ν	C-C$_{aromat.}$
1510	st	ν	C-C$_{aromat.}$
1495	st	ν	C-C$_{aromat.}$
1260	st	ν	W≡N-R
1170	st	ν	W=N̄⁺-R
1090	st		
1022	m		
807	st	γ	C-H$_{aromat.}$

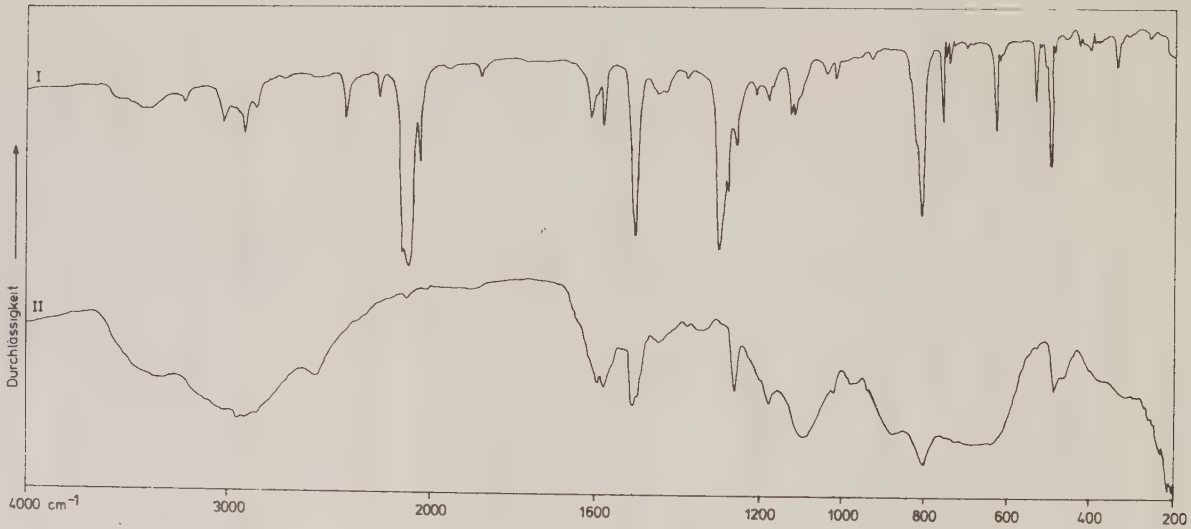


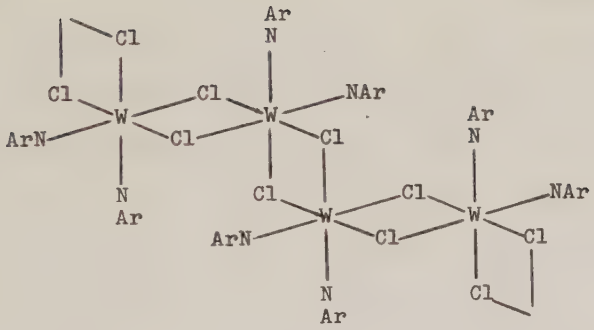
Abb. 7 Die IR-Spektren von p-Tolylazid (I) (als Film auf CsI-Fenstern) und dem Produkt aus der Reaktion von WCl_6 mit p-Tolylazid (als KBr-Pressling)

2.2.3. Reaktionen in der Gasphase

In analoger Weise wie beim Molybdän wurden Reaktionen mit Phenyl- und Tolylazid auch in Vakuum bzw. im N_2-Strom durchgeführt. Auch hier wurde das Metallchlorid nur oberflächlich angegriffen, was eine weitere Aufarbeitung unmöglich machte. Anhand der IR-Spektren muß man aber annehmen, daß es sich bei den Produkten um dieselben handelt wie bei den Versuchen in Lösung.

2.2.4. Diskussion der Ergebnisse

Die aus den Reaktionen von WCl_6 mit Phenyl- und Tolylazid erhaltenen Produkte zeigen eindeutig, daß Verbindungen mit Metall-Stickstoff-Mehrfachbindung entstanden sind. Aus der Tatsache, daß die Reaktionen schon bei Zimmertemperatur ablaufen, muß man den Schluß ziehen, daß keine freien Nitrene beteiligt sind. Es ist anzunehmen, daß sich zunächst ein Addukt aus Metallchlorid und Arylazid bildet, das sich sehr schnell unter Stickstoffabgabe in das Endprodukt mit einer Metall-Stickstoff-Doppel- oder Dreifachbindung umlagert. Gleichzeitig mit der Umlagerung muß eine Chlorabspaltung am Metallatom erfolgen. Das Stickstoffatom ist in der Lage, neben einer σ-Bindung mit leeren d-Orbitalen des Wolframs 2 π-Bindungen auszubilden. Nimmt man Chlorbrücken zwischen den Wolframatomen an, so kann für die Verbindung $WCl_2(NAr)_2$ folgender Strukturvorschlag gemacht werden:



Über die genaue Anordnung der Me-N-C-Gruppierung können ohne Strukturanalyse keine sicheren Angaben gemacht werden. Es ist aber anzunehmen, daß wie bei den $Mo(Et_2dtc)_2NR$-Komplexen aufgrund der 18-Elektronen-Regel eine lineare und eine gewinkelte Form vorliegen.

2.3. Umsetzungen von VCl_4 mit Phenyl- und Tolylazid

2.3.1. Allgemeines

Im Falle des Vanadiums gibt es inzwischen eine größere Anzahl von Verbindungen mit einer V-N-Mehrfachbindung. Nachdem Strähle und Dehnicke 1965 die Verbindung $Cl_3V{\equiv}N\text{-}Cl$ dargestellt hatten, wurden in den 70er Jahren verschiedene Verbindungen mit einer $V{\equiv}N\text{-}R$-Gruppierung[46] bekannt. Interessant im Zusammenhang mit den in dieser Arbeit gemachten Umsetzungen sind die von Slawisch dargestellten Verbindungen $Cl_3V{\equiv}N\text{-}CH_3$ und $Cl_3V{\equiv}N\text{-}C_6H_5$[10,47]. Die letztere sollte sogar mit der aus der Reaktion von VCl_4 mit Phenylazid erhaltenen Verbindung identisch sein. Leider sind von beiden Verbindungen bisher nur die IR-Spektren zum Vergleich heranzuziehen. Slawisch ordnet in beiden Produkten die Bande bei 985 cm^{-1} der V-N-Bindung zu. Über die Geometrie der V-N-C-Gruppierung lassen sich keine Aussagen machen.

1979 wurde eine Verbindung mit einer Vanadium-Adamantylimido-Gruppierung[48] bekannt, bei der durch Kristallstrukturuntersuchung eine nahezu lineare V-N-C-Gruppierung mit einem Winkel von 175,8° nachgewiesen wurde.

Bei der von Dehnicke et al. veröffentlichten Verbindung $Cl_3V{\equiv}NBr$ wird eine ähnliche Struktur wie bei $Cl_3V{\equiv}N\text{-}Cl$ angenommen. Im Falle des Cl_3VNI ist die Isotypie zum Cl_3VNCl durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert. Von Interesse ist die Lage der V-N-Schwingungen im IR-

Spektrum, die sich von 1107 cm^{-1} bei Cl_3VNCl über 1032 cm^{-1} bei Cl_3VNBr nach 963 cm^{-1} bei Cl_3VNI verschiebt.

Mit Ausnahme der Cl_3VN-Hal-Verbindungen wurde bisher noch nicht versucht, Nitrenkomplexe des Vanadiums über Azide darzustellen.

2.3.2. Reaktionen von VCl_4 mit Phenylazid in CH_2Cl_2

Aus der Erkenntnis der vorhergegangenen Versuche, daß die Azide schon bei tiefen Temperaturen mit den Metallhalogeniden reagieren, konnte beim Vanadium auf höher siedende Lösungsmittel verzichtet werden. Das VCl_4 wurde als Lösung in CH_2Cl_2 vorgelegt, das Phenylazid in einem 1,2fachen Überschuß zugetropft. An der Eintropfstelle beobachtet man eine dunkle Trübung, bei stärkerer Azidzugabe und gegen Ende der Zugabe N_2-Entwicklung. Die Lösung färbt sich grün.

Beim sofortigen Abfiltrieren bleibt kein Rückstand auf der Fritte, erst nach einem Tag Stehenlassen unter Stickstoff fällt ein feinpulvriger rotbrauner Niederschlag aus. Zu demselben Produkt kommt man auch bei Einengen des Filtrats im Vakuum. Erwärmt man das durch Einengen im Vakuum erhaltene Produkt in Vakuum auf 65°C, bilden sich durch Sublimation an den kälteren Stellen des Gefäßes dunkelrote Kristallbüschel.

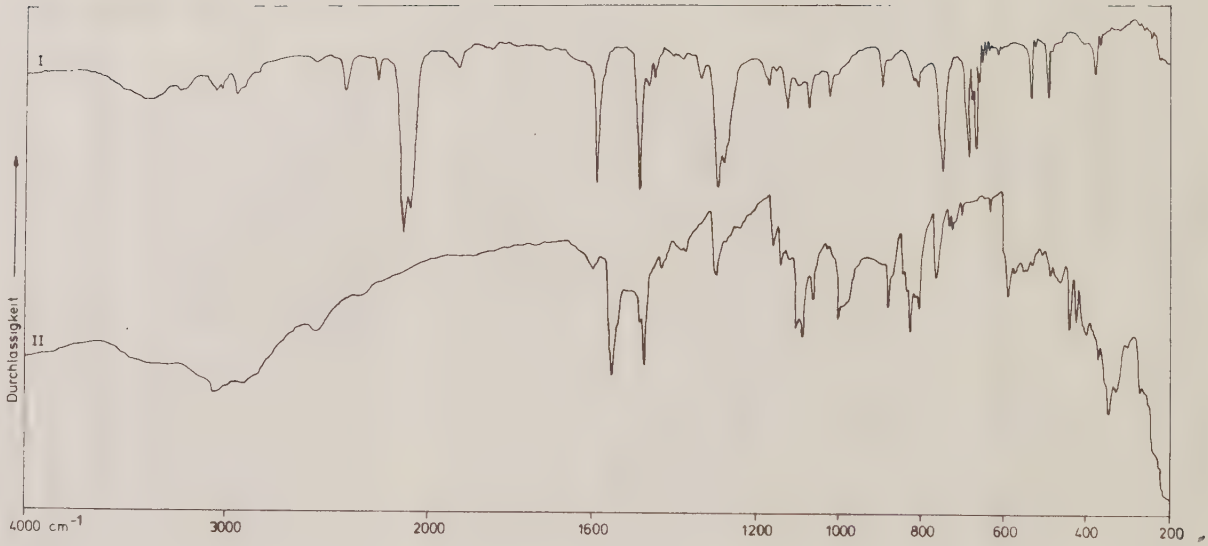


Abb. 8 Die IR-Spektren von Phenylazid (I) (als Film auf CsI-Fenstern) und dem Reaktionsprodukt aus VCl_4 und PhN_3 (als KBr-Pressling)

Tabelle 9: IR-Spektrum des Reaktionsproduktes aus VCl_4 und PhN_3 und einige mögliche Zuordnungen

(cm^{-1})	Int.		Zuordnung
3040	m	ν	C-H$_{aromat.}$
1552	st	ν	C-C$_{aromat.}$
1470	st	ν	C-C$_{aromat.}$
1300	m		
1105	st	ν	C-Cl$_{aromat.}$
1088	st	ν	C-Cl$_{aromat.}$
1002	st	ν	V≡N-R
880	st	γ	C-H$_{aromat.}$
829	st	γ	C-H$_{aromat.}$
808	st	γ	C-H$_{aromat.}$
760	m	γ	C-H$_{aromat.}$

2.3.2.1. IR-Spektrum

Das IR-Spektrum der Kristalle ist in Abb. 8 dargestellt. Es zeigt dieselben Banden wie die Spektren der feinpulvrigen Produkte, die aus der Reaktionslösung ausgefallen sind. Mit Sicherheit zu identifizieren sind die Aromatenbanden bei 1552 cm^{-1} und 1470 cm^{-1}. Aus dem Fehlen der Bande bei 690 cm^{-1} läßt sich schließen, daß der Aromat substituiert sein muß. Die Bande bei 760 cm^{-1} spricht für 4 benachbarte H-Atome, also o-Substitution. Weiter treten Banden zwischen 800 cm^{-1} und 880 cm^{-1} auf, die

ebenfalls über das Substitutionsmuster des Benzolrings Aufschlüsse geben. Da es sich in diesem Bereich um mehrere Banden handelt, muß man annehmen, daß ein Gemisch von o- und p-monosubstituierten und o- und p-disubstituierten Verbindungen vorliegt. Dies ist insofern einleuchtend, als das N-Atom sowohl beim Azid wie auch in der V≡N-Gruppierung aktivierend und o- und p-dirigierend wirkt.

Über die Lage der V-N-Schwingung läßt sich nur schwer eine eindeutige Zuordnung treffen. Im Bereich zwischen 1100 cm^{-1} und 935 cm^{-1}, in dem die V≡N-Schwingungsbande ähnlicher Verbindungen gefunden wird, treten mehrere Banden auf. Am wahrscheinlichsten erscheint die Bande um 1000 cm^{-1}, die auch Slawisch im von ihm dargestellten $Cl_3V{\equiv}N\text{-}C_6H_5$ der V-N-Schwingung zuordnet.

2.3.2.2. Massenspektrum

Das Massenspektrum wurde bei einer Quellentemperatur von 70°C und 70 eV aufgenommen (Abb. 9). Tabelle 10 zeigt die wichtigsten Peaks und ihre Zuordnung.

Der Peak mit der höchsten Masse bestätigt die Ergebnisse des IR-Spektrums. Die Masse 315-323 muß dem Molekül $Cl_3VNC_6H_3Cl_2$ zugeordnet werden. Das Isotopenmuster weist eindeutig auf 5 Cl-Atome hin, es liegt also zweifache Substitution am Benzolring vor.

Die nächst tieferen Peaks bei 281/283/285/287 mit dem

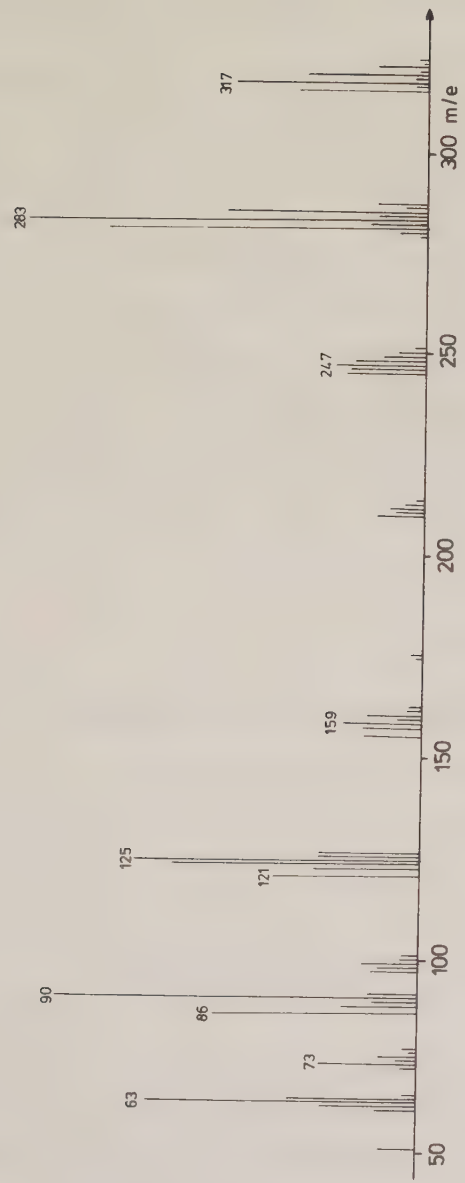


Abb. 9 Massenspektrum des Reaktionsproduktes aus VCl_4 und PhN_3

Tabelle 10: Massenspektrum des Reaktionsproduktes aus VCl_4 und PhN_3

m/e	Zuordnung
315-323	$Cl_3VNC_6H_3Cl_2$
281-287	$Cl_3VNC_6H_4Cl$
280-286	$Cl_3VNC_6H_3Cl$ (M^+-Cl)
245-251	$Cl_3VNC_6H_3$ (M^+-2Cl), $Cl_3VNC_6H_4$ $(Cl_3VNC_6H_4Cl-Cl)$, $Cl_3VNC_6H_5$
210-214	$Cl_2VNC_6H_3$, $Cl_2VNC_6H_4$
176	$ClVNC_6H_4$
159-163	$NC_6H_3Cl_2$
156/158/160	VCl_3
125/127	NC_6H_4Cl
124/126	NC_6H_3Cl
121/123/125	VCl_2
98/99/100	C_5H_3Cl, C_5H_4Cl (C-N-Abspaltung)
90	C_6H_4N
86/88	VCl
73	C_6H_3
63	C_5H_3
51	V

Isotopenmuster von 4 Cl-Atomen unterscheidet sich vom Molekül $Cl_3VNC_6H_3Cl_2$ um 34 Masseeinheiten. Sie lassen sich nicht aufgrund einer Cl-Abspaltung erklären. Es kann sich folglich nur um einen weiteren Molekülpeak

handeln, und zwar um den des einfach substituierten Moleküls $Cl_3VNC_6H_4Cl$. Die von der Intensität her wesentlich schwächeren Peaks bei 280/282/284/286 müssen dagegen einer Cl-Abspaltung des disubstituierten Produkts zugeordnet werden. Bei der Peakfolge 245-251 ist ein eindeutiges Cl-Isotopenmuster nicht erkennbar. Hier liegt offensichtlich ein Gemisch vor. Die Peaks mit ungeraden Zahlen entsprechen einer Abspaltung von 2 Cl-Atomen vom Molekül $Cl_3VNC_6H_3Cl_2$, die geradzahligen einer Abspaltung eines Cl-Atoms vom Molekül $Cl_3VNC_6H_4Cl$. Darüberhinaus kann noch der Molekülpeak des eigentlich gewünschten Moleküls $Cl_3VNC_6H_5$ in dieser Peakfolge enthalten sein, der bei 247-251 erscheinen müßte.
Bei den Peaks 210-214 liegt eine weitere Cl-Abspaltung vor.

2.3.3. Umsetzung mit Phenylazid im Überschuß

Da bei der Umsetzung des VCl_4 mit Phenylazid mit etwa stöchiometrischem Verhältnis eine starke Chlorierung des Aromaten festzustellen war, stellte sich die Frage, wie dieses Chlor anderweitig abzufangen war. Da die Azidgruppe offensichtlich aktivierend wirkt, bot sich zunächst in erster Überlegung ein Überschuß an zugesetztem Phenylazid an.

Die Durchführung der Reaktion fand unter denselben Bedingungen statt, wie bei dem unter 2.3.2. beschriebenen Versuch. Statt einem 1,2fachen wurde ein 2,5facher Überschuß an Phenylazid dazugegeben. Bei der Aufarbeitung der

Reaktionsprodukte waren dieselben Erscheinungen festzustellen wie bei dem vorhergegangenen Versuch. Das mit grüner Farbe gelöste Produkt färbt sich beim Abziehen des Lösungsmittels rot. Ganz offensichtlich ist dieser Farbumschlag in einer Veränderung der Koordinationsumgebung des Vanadiums zu suchen. Lösungsversuche in CCl_4 und Benzol sprechen dabei gegen einen Einfluß des Lösungsmittels.

Dagegen muß eher eine Koordination von Produktmolekülen untereinander angenommen werden. Vermutlich liegen Chlorbrücken zwischen VCl_3-Gruppierungen vor. Diese Annahme wird durch folgendes Verhalten bestätigt: Erhitzt man die rote Substanz im Vakuum auf 70°C, so schmilzt sie unter Grünfärbung, wobei sich gleichzeitig an den kälteren Stellen des Gefäßes ein grünes Öl niederschlägt, das wiederum zu roten Kristallen erstarrt.

2.3.3.1. Massenspektrum von $Cl_3VNC_6H_5$

Von den roten Kristallen wurde ein Massenspektrum bei einer Quellentemperatur von 70°C und 70 eV gemessen (Abb. 10). In Tabelle 11 sind die Peaks mit ihrer Zuordnung dargestellt.

Es ist deutlich erkennbar, daß die Menge der chlorierten Produkte stark verringert ist. Die schwachen Peaks bei 281-287 zeigen noch das einfach chlorierte Produkt $Cl_3VNC_6H_4Cl$; ein disubstituiertes Molekül ist nicht zu beobachten. Eindeutig das Hauptprodukt ist die Verbindung

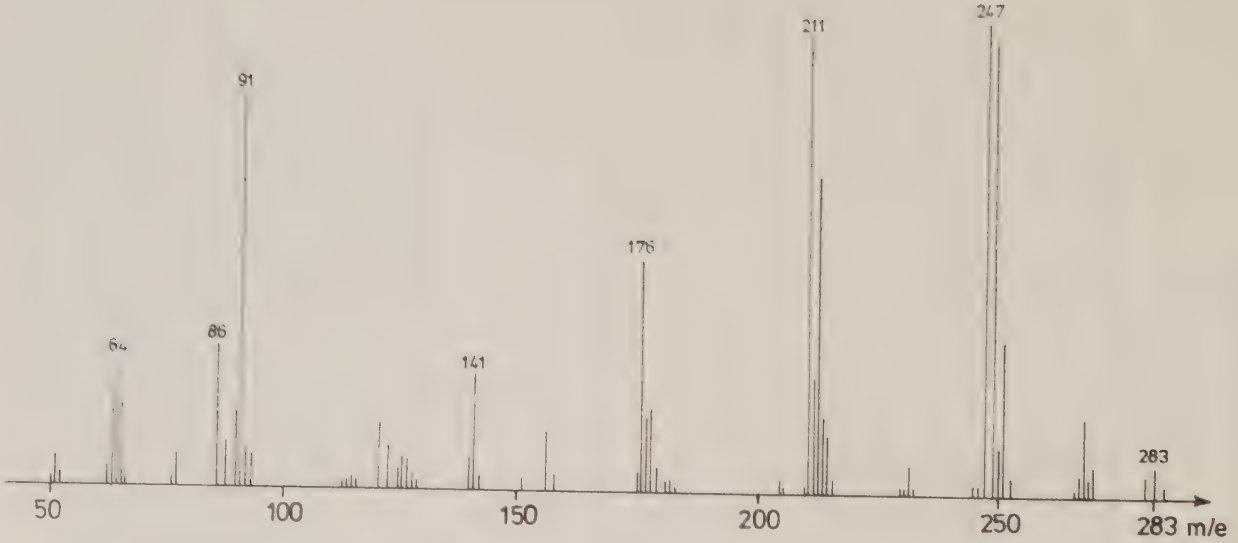


Abb. 10 Massenspektrum von $VCl_3NC_6H_5$

Tabelle 11: Massenspektrum von $VCl_3NC_6H_5$

m/e	Zuordnung
281-285	$Cl_3VNC_6H_4Cl$
247/249/251	$Cl_3VNC_6H_5$
212/214/216	$Cl_2VNC_6H_5$ (Cl-Abspaltung)
211/213/215	$Cl_2VNC_6H_4$ (HCl-Abspaltung)
176/178	$ClVNC_6H_4$
141	VNC_6H_4
121/123/125	VCl_2
91	NC_6H_5
86	VCl
64	C_5H_4
51	V

$Cl_3VNC_6H_5$ mit dem M^+-Peak von 247-253.
Die Differenz zum nächst tieferen Peak von 36 Masseeinheiten läßt sich nur über eine HCl-Abspaltung erklären. Dies bedeutet, daß ein Chloratom des Vanadiums einem H-Atom des Benzolrings nahe benachbart sein muß und als HCl abgespalten werden kann. Diese Tatsache wird durch die Peaks bei 176/178 und 141 bewiesen, die auf weitere Chlorabspaltung ausgehend von der Masse 211-215 hinweist. Würde nicht zunächst ein HCl-Molekül abgespalten, müßten stärkere Peaks bei 177/179 und 142 gefunden werden.

Bemerkenswert ist weiterhin, daß Peaks, die Bruchstücken mit einer V-N-Gruppierung entsprechen, nur von geringer Intensität sind, während der Peak bei 91, den die $N\text{-}C_6H_5$-Gruppe verursacht, sehr stark auftritt. Noch gravierender zeigt sich diese Tatsache im Spektrum der chlorierten Produkte, wo überhaupt keine Bruchstücke mit V-N-Bindungen nachweisbar sind. Dies würde bedeuten, daß das Molekül bevorzugt an der V-N-Bindung zerbricht und nicht an der C-N-Bindung, was insofern überraschend ist, als man eine V-N-Mehrfachbindung annehmen muß.

Schwer einzuordnen sind die Peaks bei 127/129. Diese Peaks tauchen auch bei der Wolframverbindung auf, während sie bei den chlorierten Produkten nicht vorhanden sind. Das Intensitätsverhältnis spricht für das Vorhandensein von einem Cl-Atom. Als Deutungsversuch wird ein Addukt eines Protons und eines Cl-Atoms bzw. eines HCl-Moleküls am Phenylnitren angenommen.

2.3.3.2. IR-Spektrum des $Cl_3VNC_6H_5$

Das IR-Spektrum der roten Kristalle ist in Abb. 11 dargestellt. Es ist in weiten Bereichen mit dem IR-Spektrum der chlorierten Produkte identisch, teilweise sind leichte Verschiebungen der Banden vorhanden. Auffallend ist aber das Auftreten der starken Bande bei 670 cm^{-1}, die zusammen mit der Bande bei 750 cm^{-1} auf Mono-Substitution hinweist. In Tabelle 12 sind die Banden und ihre mögliche Zuordnung zusammengestellt.

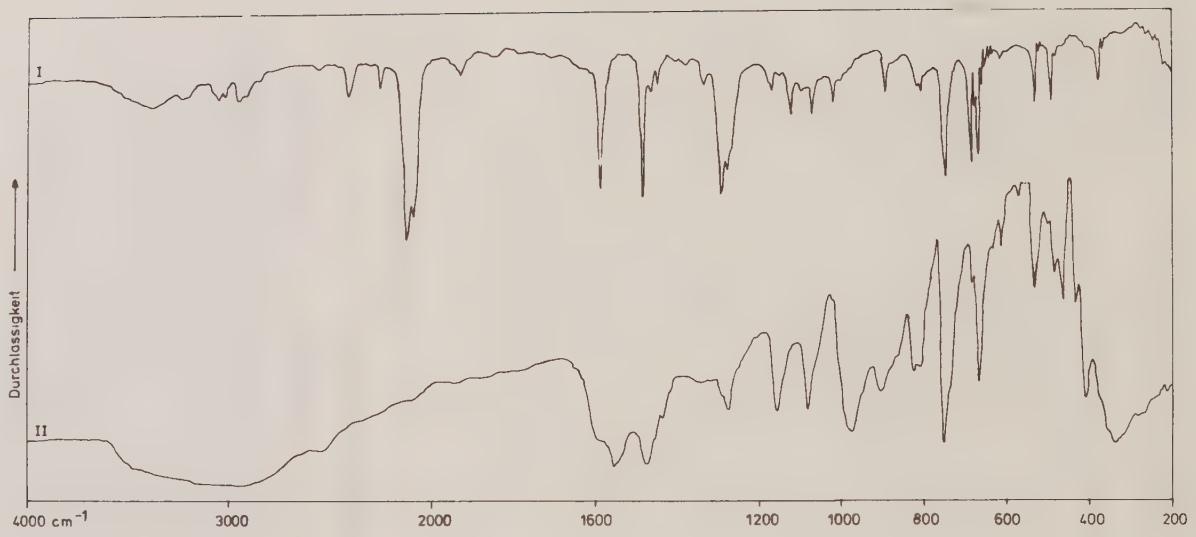


Abb. 11 Die IR-Spektren von Phenylazid (I) (als Film auf CsI-Fenstern) und von $Cl_3VNC_6H_5$ (II) (als KBr-Pressling)

Tabelle 12: Das IR-Spektrum von $Cl_3VNC_6H_5$ und einige mögliche Zuordnungen der Banden

cm^{-1}	Int.		Zuordnung
1560	st	ν	C-C$_{aromat.}$
1470	st	ν	C-C$_{aromat.}$
1275	m		
1155	m		
1071	m		
985	st	ν	V≡N-R
905	m		
825	m		
810	m		
750	st	γ	C-H$_{aromat.}$
670	st	γ	C-H$_{aromat.}$

Das IR-Spektrum bestätigt also die Ergebnisse des Massenspektrums, nämlich daß als Hauptprodukt eine am Benzolring unchlorierte Verbindung vorliegt. Die Zuordnung einer Bande zur V-N-Schwingung ist auch hier schwierig, weil in dem in Frage kommenden Bereich mehrere Banden vorhanden sind, die sowohl vom Aromaten als auch von der V-N-Bindung herrühren können. In Analogie zu Slawisch wird die Bande bei 985 cm^{-1} der νV≡N zugeordnet.

2.3.3.3. Röntgenographische Untersuchungen

Eine kristalline Verbindung konnte bisher nur durch Sublimation im Vakuum erhalten werden. Versuche zur Umkristallisation in verschiedenen Lösungsmitteln blieben erfolglos. Es fiel durchweg eine feinpulvrige Substanz an, die sich nicht mehr oder doch nur zu einem geringen Teil wieder lösen ließ.

Denselben Effekt zeigt auch der Versuch, die Kristalle selbst in Lösung zu bringen. Ein Teil löst sich mit grüner Farbe, während stets der größere Anteil ungelöst bleibt. Ein ähnliches Verhalten beobachtet man bei der Sublimation. Etwa 80% der Substanz bleibt als Zersetzungsprodukt zurück, das sich gegen jede Weiteraufarbeitung inert zeigt. Bei einer nochmaligen Sublimation der erhaltenen Kristalle zerfallen diese ebenfalls, wobei sich nur ein kleiner Teil als neue Kristalle an den kälteren Stellen des Gefäßes niederschlägt.

Obwohl dieses Verhalten in Lösung und bei der Sublimation auf eine Zersetzung hindeutet, zeigen die IR-Spektren keine merkliche Veränderung. Möglicherweise liegt hier eine Art Polymerisation vor, die auch Slawisch bei seiner Verbindung findet, ohne diese näher erklären zu können.

Die besten Kristalle wurden durch Tempern bei 65°C im Vakuum in einer Ampulle erhalten.

Das Guinier-Pulverdiagramm ist in Tabelle 15 im experimentellen Teil angegeben.

Aus Einkristalluntersuchungen auf der Buerger-Kamera kann man ein triklines Kristallgitter annehmen, eine vollständige Bestimmung der Gitterkonstanten scheiterte daran, daß sich der Kristall vor Fertigstellung aller Aufnahmen zersetzte.

2.3.3.4. Diskussion

Bei der Reaktion von VCl_4 mit Phenylazid entsteht der Arylimidokomplex $Cl_3VNC_6H_5$. Wie bei den Reaktionen mit WCl_6 und $MoCl_5$ kann auch hier kein Reaktionsmechanismus über ein freies Nitren angenommen werden. Vielmehr ist ein primäres Addukt des Phenylazids an VCl_4 wahrscheinlich, das unter Abspaltung eines N_2-Moleküls und eines Chlor-Atoms in das Endprodukt übergeht. Der Vorgang läuft freiwillig und unter Wärmeabgabe ab, man kann somit folgende Reaktionsgleichung formulieren:

$$VCl_4 + PhN_3 \longrightarrow Cl_3VNC_6H_5 + 1/2\ Cl_2 + N_2 - \Delta H$$

Über die Struktur des $Cl_3VNC_6H_5$, speziell über die Anordnung der V-N-C-Gruppierung, lassen sich verschiedene Möglichkeiten diskutieren. Ein Anhaltspunkt für eine lineare Anordnung ist die Bande bei 985 cm^{-1} im IR-Spektrum, die der V≡N-Schwingung zugeordnet werden kann. Vergleicht man nämlich bei den Verbindungen Cl_3VNX (X = Cl, Br, I) die Lage der Banden für die

V-N-Schwingungen, so findet man eine Abhängigkeit von der Masse des am N-Atom sich befindenden Halogen-Atoms:

X	V≡N (cm^{-1})
Cl	1107
Br	1032
I	963

Betrachtet man den Benzolring als Punktmasse von 77 Einheiten, so ist die Bande in der Nähe der V-N-Schwingung der Verbindung Cl_3VNBr zu erwarten, was mit 985 cm^{-1} annähernd der Fall ist.

Aus der Farbveränderung beim Schmelzen oder Lösen der Verbindung läßt sich weiterhin auf eine Koordination zwischen den Molekülen im Kristall schließen, die vermutlich auf Chlorbrücken beruht.

2.3.4. Reaktionen von VCl_4 mit p-Tolylazid

Als Lösungsmittel wurden CCl_4 und CH_2Cl_2 verwendet, zugesetzt wurde jeweils der 2fache Überschuß an Tolylazid. Der Ablauf der Reaktion zeigte dasselbe Verhalten wie bei den Reaktionen mit Phenylazid. Die Lösung färbte sich im Verlauf der Zugabe des Azids von rotbraun nach grün. Nach Abziehen des Lösungsmittels fiel ein rotbraunes Pulver an. Durch Erhitzen auf 70°C im Vakuum konnten rote Kristalle erhalten werden.

2.3.4.1. Massenspektrum

Ein Massenspektrum der Kristalle wurde bei 70°C und 70 eV durchgeführt (Abb. 12). In Tabelle 13 ist die Zuordnung des gesamten Massenspektrums zusammengefaßt. Der höchste Peak bei 329-333 Masseeinheiten mit dem Isotopenmuster für 5 Cl-Atome läßt sich eindeutig dem Molekül $Cl_3VNC_6H_2Cl_2CH_3$ zuordnen. Die Peakfolge mit der nächst geringeren Masse wird von dem Molekül $Cl_3VNC_6H_3ClCH_3$ mit der Masse 295-299 erzeugt. Dies bedeutet, der Aromatenring wurde in starkem Maße chloriert, obwohl das bei dem 2fachen Überschuß an Azid im Vergleich mit dem Ergebnis der Reaktion mit Phenylazid

Tabelle 13: Massenspektrum des Reaktionsproduktes aus VCl_4 und p-Tolylazid

m/e	Zuordnung
329-333	$Cl_3VNC_6H_2CH_3Cl_2$
295-301	$Cl_3VNC_6H_3CH_3Cl$
259-264	$Cl_3VNC_6H_2CH_3$, $Cl_2VNC_6H_3CH_3Cl$
175/177	$NC_6H_2CH_3Cl_2$
140	$NC_6H_2CH_3Cl$
104	$NC_6H_3CH_3$
86	VCl
77	Bruchstück des Aromaten

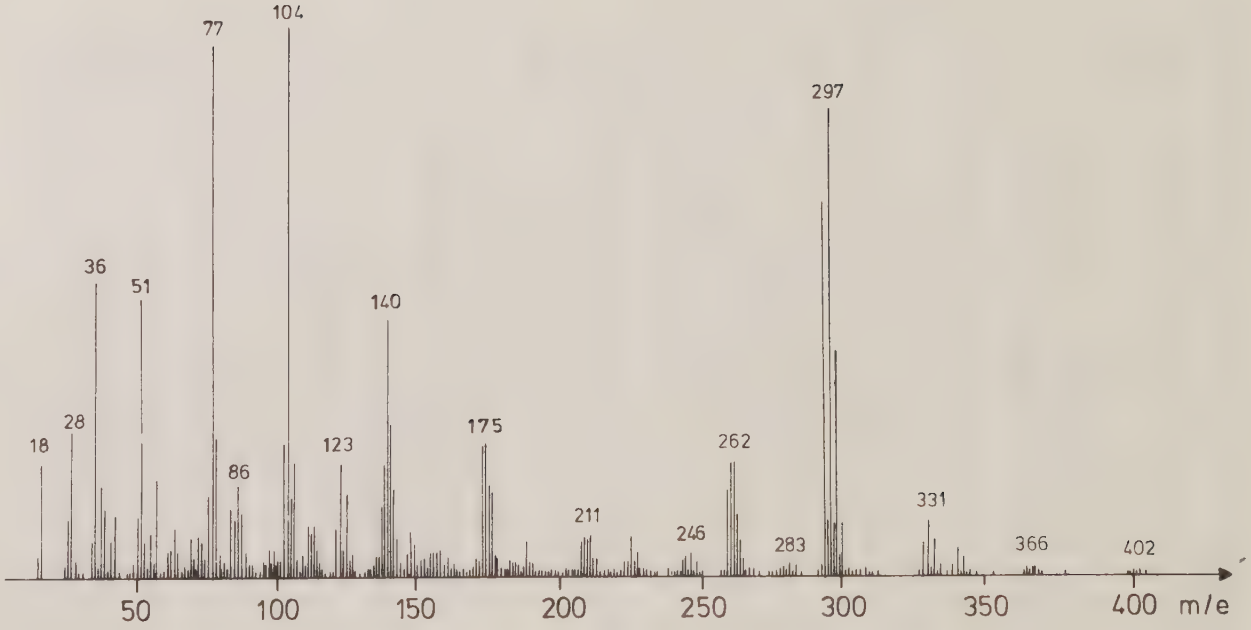


Abb. 12 Massenspektrum des Reaktionsproduktes aus VCl_4 und p-Tolylazid

nicht zu erwarten war. Man muß dies dem Einfluß der CH_3-Gruppe an Aromaten zuschreiben. In dem für das unchlorierte Molekül $Cl_3VNC_6H_4CH_3$ zustehenden Bereich sind ebenfalls Peaks vorhanden, die aber durch Bruchstücke der Chlorabspaltung der höheren Moleküle überlagert sind.

2.3.4.2. IR-Spektrum

Das IR-Spektrum der braunroten Kristalle ist in Abb. 13 dargestellt. Eine eindeutige Zuordnung ist durch den großen Bandenreichtum sehr erschwert. Wie bei den anderen Verbindungen kann man vor allem die Bande bei 1575 cm^{-1} und 1490 cm^{-1} dem Aromaten zuordnen. Erwartungsgemäß liegt bei 810 cm^{-1} die für para-Substitution charakteristische Bande vor. Weiterhin dürfte die Bande bei 865 cm^{-1} auf ein einzelnes H-Atom am Aromaten hinweisen, was durch Substitution, wie sie im Massenspektrum nachgewiesen wurde, erklärt werden kann. Auffallend ist die Bande bei 990 cm^{-1}, die der V-N-Schwingung zugeordnet werden kann.

2.3.4.3. Diskussion

Wie bei der Reaktion mit Phenylazid konnte auch bei der Umsetzung von VCl_4 mit p-Tolylazid das Entstehen eines Vanadiumimido-Komplexes nachgewiesen werden. Allerdings konnte durch die Chlorierung am aromatischen Ring kein einheitliches Produkt erhalten werden. Über die Geometrie

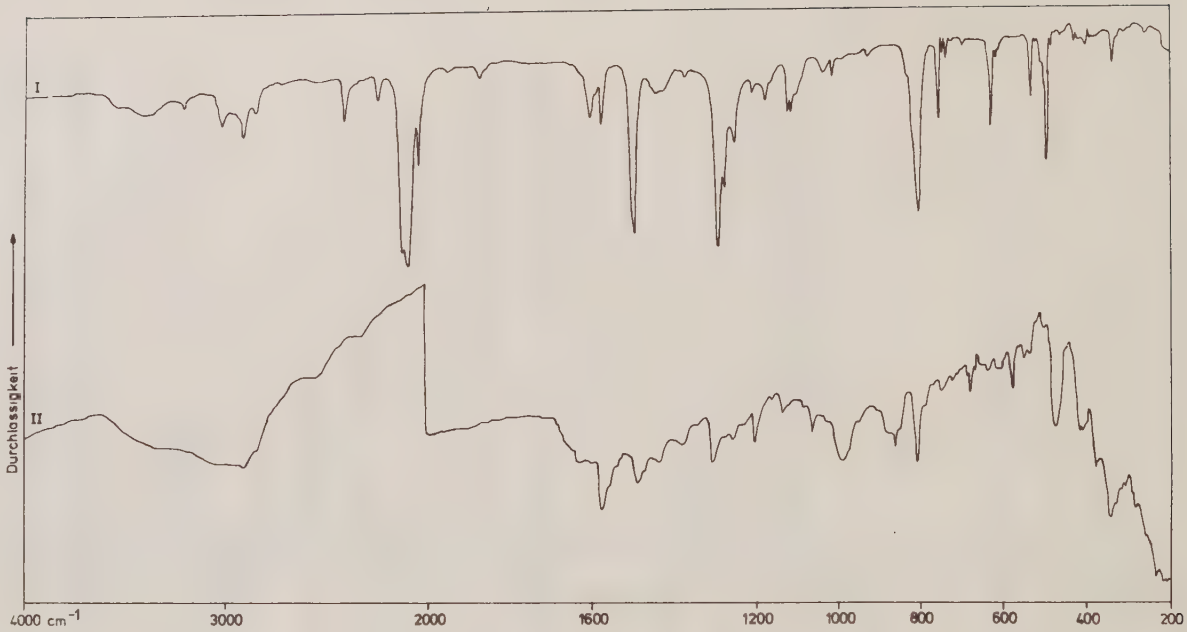


Abb. 13 Die IR-Spektren von p-Tolylazid (I) (als Film auf CsI-Fenstern) und dem Reaktionsprodukt aus VCl_4 und p-Tolylazid (II) (als KBr-Pressling)

Tabelle 14: IR-Spektrum des Reaktionsproduktes aus VCl_4 und p-Tolylazid sowie einige mögliche Zuordnungen

cm^{-1}	Int.		Zuordnung
1575	st	ν	$C\text{-}C_{aromat.}$
1490	m	ν	$C\text{-}C_{aromat.}$
1310	m		
1205	m		
1140	s		
1065	s		
990	st	ν	$V\equiv N\text{-}R$
865	m	γ	$C\text{-}H_{aromat.}$
810	st	γ	$C\text{-}H_{aromat.}$

der V-N-C-Gruppierung können ohne Röntgenstrukturanalyse keine gesicherten Aussagen gemacht werden.

2.3.5. Umsetzungen in der Gasphase

Da VCl_4 und Phenylazid relativ leichtflüchtige Substanzen sind, wurde versucht, die beiden Komponenten analog den Versuchen mit $MoCl_5$ und WCl_6 in der Gasphase zur Reaktion zu bringen. Im Unterschied zu diesen Versuchen wurden die Kolben mit den Reaktanden nicht direkt, sondern über einen dritten Kolben miteinander verbunden. Schon nach kurzer Zeit bildeten sich an der Gefäßwand

des mittleren Kolbens kleine rote Kristalle, die nach Tagen zu mehreren Zentimetern langen, mikroskopisch dünnen Fäden ausgewachsen waren. Offensichtlich wird das Wachstum in einer Richtung bevorzugt. Auch nach einer Reaktionszeit von mehr als zwei Wochen konnten keine größeren Kristalle erhalten werden, so daß eine röntgenographische Untersuchung nicht möglich war.

2.3.6. Umsetzungen von VCl_3 mit Phenylazid

Da bei der Reaktion mit VCl_4 eine starke Chlorierung am organischen Rest festgestellt werden konnte, bot sich die Umsetzung des Arylazids mit VCl_3 als Alternative an. Die Schwierigkeit dieser Reaktionsführung bestand allerdings in der Unlöslichkeit des VCl_3 in fast allen organischen Lösungsmitteln.

Versuche in heterogener Lösung - VCl_3 in CH_2Cl_2 bzw. CCl_4 aufgeschlämmt - mit Phenylazid zeigten weder bei Zimmertemperatur noch unter Rückfluß eine Veränderung der Ausgangsstoffe. Ebensowenig konnte durch direktes Aufkondensieren des PhN_3 auf das VCl_3 eine Umsetzung festgestellt werden.

Auch Versuche mit in Acetonitril gelöstem VCl_3 führen zu keinem Vanadium-Arylnitren-Komplex. Zwar schlägt die Farbe der Lösung nach längerem Rühren bei einer Temperatur von 50°C von grün nach violettrot um, bei den erhaltenen Produkten handelt es sich aber durchweg nur um Addukte des Acetonitrils an VCl_3.

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. Allgemeines zur Ausführung der Experimente

Die extreme Empfindlichkeit sowohl der Ausgangsverbindungen wie der entstandenen Produkte gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit erforderten besondere Arbeitstechniken. Alle Arbeiten wurden an einer Hochvakuum-Apparatur durchgeführt, an der die verwendeten Glasgeräte mehrere Stunden evakuiert und anschließend mit reinstem Stickstoff gespült wurden. Beim Experimentieren mit offenen Geräten wurde stets unter Stickstoff als inertem Schutzgas gearbeitet. Der Stickstoff wurde über P_2O_5 auf Bimsstein sorgfältig von Wasserspuren befreit und dann zur Entfernung letzter Sauerstoffreste über 60 cm lange Türme mit BTS-Katalysator geleitet. Die Aufbewahrung der Substanzen erfolgte in Schlenkgefäßen unter Schutzgasatmosphäre.

Die verwendeten organischen Lösungsmittel wurden mit geeigneten Trocknungsmitteln getrocknet, mit Stickstoff gesättigt und jeweils frisch destilliert.

3.2. Ausgangsverbindungen

Molybdänpentachlorid $MoCl_5$ [49)]

$MoCl_5$ wurde durch direkte Chlorierung des Metalls bei ungefähr 400°C dargestellt. Dazu wird in einem Quarzrohr das Molybdänpulver in einem mit konz. H_2SO_4 und

P_2O_5 getrockneten Chlorstrom zur Reaktion gebracht, indem das Metall mit einem Bunsenbrenner erhitzt wird. Das sich in Form von grünschwarzen, großen Kristallen bildende $MoCl_5$ wird im Chlorstrom mehrmals weitersublimiert und in ein sich am Ende des Quarzrohres befindendes Schlenkrohr umgefüllt.

Wolframhexachlorid WCl_6[50)]

WCl_6 wird auf die gleiche Weise wie $MoCl_5$ in einem Quarzrohr durch Überleiten eines trockenen Chlorstromes über Wolframpulver, das auf etwa 400°C erhitzt wird, dargestellt. Zur Entfernung oberflächlicher Oxide reduziert man zunächst ca. 2 Stunden in einem H_2-Strom, wobei das Wolframpulver auf etwa 600°C erhitzt wird. Anschließend wird der Wasserstoff durch N_2 verdrängt und danach die Chlorierung durchgeführt. Zur Reinigung wird das WCl_6 mehrmals im Chlorstrom umsublimiert.

Vanadiumtetrachlorid VCl_4[51)]

VCl_4 wird in analoger Weise wie $MoCl_5$ und WCl_6 durch Erhitzen des Metallpulvers in einem trockenen Chlorstrom dargestellt. Die tiefrote Flüssigkeit wird in einen auf 0°C gekühlten Kolben übergetrieben. Zur Reinigung kann es in einem schwachen Chlorstrom destilliert werden.

Vanadiumtrichlorid VCl_3

VCl_3 (Firma MERCK) wurde ohne besondere Reinigung direkt zur Reaktion eingesetzt.

Phenylazid PhN_3[52)]

Phenylazid wird aus der Umsetzung von Phenylhydrazin mit $NaNO_2$ in HCl-saurer Lösung unter Kühlung auf 0^oC dargestellt. Das entstandene unreine Produkt wird ausgeäthert, getrocknet und im Wasserstrahlvakuum bei 45^oC destilliert. Da bei den Umsetzungen mit den Metallchloriden absolut wasserfrei gearbeitet werden mußte, wurde das Phenylazid nochmals bei 10^{-1} Torr destilliert und unter Stickstoff und Lichtausschluß aufbewahrt.

Para-Tolylazid[53)]

Zur Darstellung von p-Tolylazid wird zunächst in 19 proz. HCl gelöstes p-Toluidin mit $NaNO_2$ in üblicher Weise diazotiert. Nach Zugabe von KN_3 in wässriger Lösung erhält man das Tolylazid als braunes, unreines Öl. Dieses wird in gleicher Weise wie das Phenylazid ausgeäthert, getrocknet und bei 75^oC im Wasserstrahlvakuum destilliert. Eine zweite Destillation bei 10^{-1} Torr zur Beseitigung restlicher Wasserspuren war erforderlich.

3.3. Analysenmethoden

3.3.1. Chloranalysen

Zur Bestimmung des Chlorgehaltes wurde eine Substanzprobe von etwa 5 mg nach SCHÖNINGER[54] aufgeschlossen und mit $Hg(ClO_4)_2$ gegen Diphenylcarbazon titriert.

3.3.2. Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffanalysen

Die Bestimmung der Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehalte erfolgte mikroanalytisch durch Verbrennungsanalyse mit einer Anlage der Firma CARLO ERBA Modell 1104.

3.4. Darstellungsmethoden und Analysenergebnisse

3.4.1. Umsetzung der Metallchloride in Lösung

Die Reaktionen der Metallhalogenide mit den Arylaziden in Lösung wurden in der in Abb. 14 dargestellten Apparatur durchgeführt. Das Metallchlorid wurde in einem 500 ml-Dreihalskolben in dem jeweiligen organischen Lösungsmittel gelöst und das Arylazid in demselben Lösungsmittel langsam unter Rühren dazugetropft. Die entstehenden Gase wurden in einem schwachen Stickstoffstrom in das Gefäß mit einer KI-Lösung übergetrieben, um freiwerdendes Chlor nachweisen zu können.
Die Produkte wurden in einer Schutzgasfritte abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

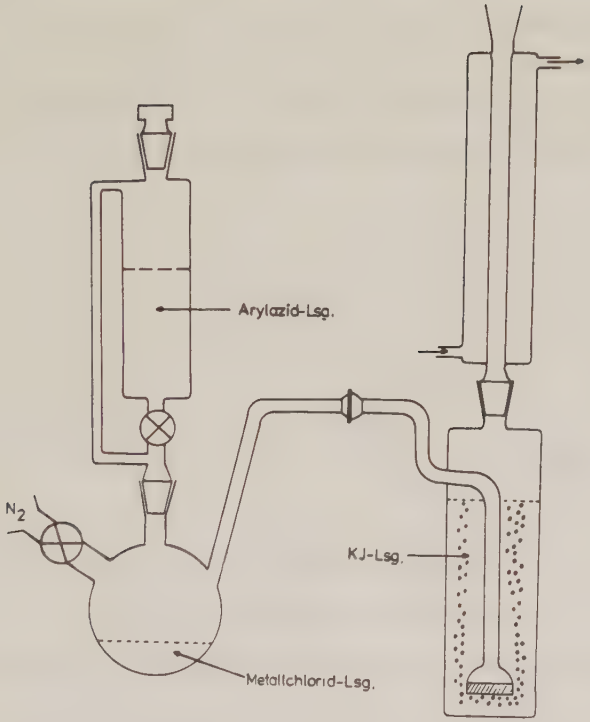


Abb. 14 Apparatur zur Umsetzung der Metallchloride mit den Arylaziden in Lösung

3.4.1.1. Umsetzung von $MoCl_5$ mit Phenylazid

0,48 g $MoCl_5$ (1,76 mmol) werden in 100 ml absolutem CCl_4 gelöst und in der in Abb. 14 dargestellten Apparatur mit 0,5 ml Phenylazid (4,2 mmol) zur Reaktion gebracht. Schon

während der Azidzugabe fällt ein brauner Niederschlag aus, gleichzeitig ist eine schwache Blasenentwicklung bemerkbar. Das Gemisch wird nach vollständiger Azidzugabe 2 Stunden unter Rückfluß gerührt, unter Stickstoff abgefrittet und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 550 mg.

Analysen:

Cl 35,25 N 3,94 C 20,85 H 2,07

Cl 35,83 N 3,41 C 18,41 H 2,24

3.4.1.2. Umsetzung von WCl_6 mit Phenylazid

2,27 g WCl_6 (5,7 mmol) wurden in 200 ml absolutem CCl_4 nach der üblichen Methode mit 1 ml Phenylazid (9,1 mmol) bei Zimmertemperatur umgesetzt. Auch hier zeigt sich schon nach wenig Azidzugabe eine Stickstoffentwicklung. Wie bei der Reaktion mit $MoCl_5$ fällt ein brauner Niederschlag aus, der unter Stickstoff abgefrittet, mit CCl_4 gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 1,38 g.

Analysen:

Cl 27,19 N 3,12 C 16,55 H 1,77

3.4.1.3. Umsetzung von WCl_6 mit p-Tolylazid

WCl_6 wurde auf dieselbe Weise wie in 3.4.1. beschrieben in 200 ml absolutem CH_2Cl_2 mit p-Tolylazid umgesetzt.

Eingesetzt wurden 1,7 g WCl_6 (4,3 mmol) und 1,5 ml Tolylazid (11,3 mmol). Zu Beginn der Zugabe an Azid setzten sich an der Wand des Kolbens hellrote, nadelförmige Kristalle ab, die sich nach weiterer Azidzugabe wieder auflösten. Das Endprodukt war in CH_2Cl_2 löslich und wurde durch Einengen des Lösungsmittels teilweise ausgefällt, abgefrittet und im Vakuum getrocknet. Mit dem Filtrat wurden Kristallisationsversuche durch Kühlung bzw. Mischung mit n-Hexan durchgeführt, die zu keinem brauchbaren Ergebnis führten. Da es sich nach dem Massenspektrum um ein Gemisch handelt, wurde auf eine Analyse verzichtet.

3.4.1.4. Umsetzung von VCl_4 mit Phenylazid

Mit VCl_4 und Phenylazid wurden Umsetzungen mit verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen durchgeführt. Im ersten Fall wurden etwa 1,5 g VCl_4 (8 mmol) mit 1 ml Phenylazid (9,1 mmol) in 200 ml CH_2Cl_2 zur Reaktion gebracht, im anderen Fall mit der doppelten Menge an Phenylazid. Die Produkte waren in allen gängigen organischen Lösungsmitteln löslich und wurden durch Einengen zur Trockne erhalten.
Zur Erzeugung von Kristallen wurden beide Präparate in der Ampulle bei 60°C im Vakuum sublimiert.

Analysen:

Ber. für $Cl_3VNC_6H_5$:	Cl 42,82	N 5,64	C 28,99	H 2,01
Gef. Präparat 1 :	Cl 45,85	N 4,70	C 27,19	H 2,32
Gef. Präparat 2 :	Cl 40,71	N 5,04	C 26,69	H 2,27

3.4.1.5. Umsetzung von VCl_4 mit p-Tolylazid

Etwa 1,2 g VCl_4 (6mmol) wurden in 200 ml CH_2Cl_2 auf die übliche Weise mit 2,5 ml p-Tolylazid (19 mmol) umgesetzt. Auch hier färbte sich die Lösung im Verlaufe der Zugabe von rotbraun nach dunkelgrün. An der Gefäßwand schieden sich kleine, hellrote Kristallbüschel ab. Beim Abfritten direkt nach dem Zutropfen des Azids blieb auf der Fritte kein Rückstand. Das Filtrat wurde zur Trockne eingeengt. Es fielen 1,4 g eines braunroten Pulvers an. Eine Analyse erschien nicht sinnvoll, da es sich nach IR- und Massenspektrum um ein Gemisch verschieden chlorierter Produkte handelt.

3.4.1.6. Umsetzung von VCl_3 mit Phenylazid in Acetonitril

1 g VCl_3 (6mmol) wird in 100 ml Acetonitril gelöst. Zu der tiefgrünen Lösung wird 1 ml Phenylazid (9,1 mmol) langsam dazugetropft. Bei Zimmertemperatur ist keine Reaktion zu beobachten. Erst nach Erhitzen auf 60°C tritt nach längerem Rühren ein Farbumschlag von grün nach violettrot ein. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des Phenylazids im Vakuum bleiben als Rückstand 1,6 g eines grünen Pulvers, bei dem es sich offensichtlich um ein Addukt des Acetonitrils am VCl_3 handelt. Auf eine Analyse wurde aus diesem Grunde verzichtet.

3.4.2. Umsetzungen in der Gasphase

3.4.2.1. Reaktionen von Phenylazid mit $MoCl_5$ und WCl_6

Bei den Umsetzungen der Metallhalogenide $MoCl_5$ und WCl_6 mit Phenylazid in der Gasphase wurden zwei Techniken angewandt.

Im einen Fall wurde in einem Glasrohr etwa 1 g des Metallchlorids vorgelegt. Ein 100 ml-Kolben mit etwa 2 ml Phenylazid wurde mit dem Glasrohr verbunden. Durch einen schwachen Stickstoffstrom wurde gasförmiges Phenylazid mit dem Metallhalogenid zur Reaktion gebracht. Mittels eines Heizbandes konnte das Metallchlorid erhitzt werden.

Schon bei Zimmertemperatur färbten sich die Metallhalogenide nach längerem Überleiten des Azids braun, bei etwa 100°C beschleunigte sich dieser Prozeß wesentlich. Die Produkte wurden nur IR-spektroskopisch untersucht, Analysen waren nicht sinnvoll, da sich das $MoCl_5$ bzw. WCl_6 nur oberflächlich umgesetzt hatte.

Die zweite Methode bestand darin, daß zwei 100 ml-Kolben, wovon der eine mit 1 g Metallchlorid, der andere mit 2 ml Phenylazid versetzt war, miteinander verbunden und evakuiert wurden. Es entstanden dieselben Produkte wie bei den Reaktionen im Glasrohr. Auch hier hatten sich die Metallhalogenide nur teilweise umgesetzt.

3.4.2.2. Reaktionen von VCl_4 mit Phenylazid

Zur Umsetzung von VCl_4 mit Phenylazid in der Gasphase wurde die zweite Methode in 3.4.2.1. etwas modifiziert. Die beiden Kolben mit VCl_4 bzw. Phenylazid wurden nicht direkt, sondern über einen dritten Kolben miteinander verbunden.
Durch den ungefähr gleich hohen Dampfdruck der beiden Komponenten lag die Reaktionszone im mittleren Kolben. Auf diese Weise wurde vermieden, daß die Produkte mit den Ausgangssubstanzen verunreinigt waren, wie dies bei den Umsetzungen mit WCl_6 und $MoCl_5$ der Fall war.
An der Wand des mittleren Kolbens bildeten sich nach einem Tag Stehen in einer N_2-Atmosphäre kleine, rote Kristalle, die nach 2 Wochen zu mehreren Zentimeter langen Fäden ausgewachsen waren.
Es war nicht möglich, diese spinngewebartigen Fäden aufzuarbeiten und zu untersuchen.

3.5. Physikalisch-chemische Untersuchungen

3.5.1. IR-Spektren

Zur Aufnahme der IR-Spektren dienten ein BECKMANN IR 12 Gitterspektralphotometer sowie ein Gitter-Infrarot-Spektro-Photometer 597 der Firma PERKIN-ELMER.

Zum Schutz vor Luftfeuchtigkeit wurden von den Produkten KBr-Presslinge unter Schutzgas angefertigt. Die Arylazide wurden als Film auf CsI-Fenstern vermessen.

3.5.2. Massenspektren

Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein 711 A Varian MAT.

Bei der Vorbereitung der Substanzproben mußten wegen der extremen Luftempfindlichkeit der Präparate besondere Arbeitstechniken angewendet werden. Dazu wurde die Substanz in einem speziellen Glasgerät (Abb. 15) unter Stickstoff in das Probengefäß abgefüllt. Vorher mußte das gesamte System im Hochvakuum mehrere Stunden getrocknet werden, um auch letzte Feuchtigkeitsspuren zu entfernen.

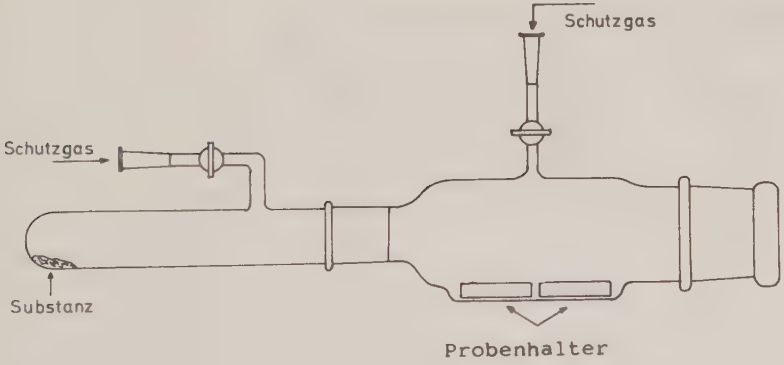


Abb. 15 Glasgerät zur Probenvorbereitung für die Aufnahme von Massenspektren

---

Für die Aufnahme der Massenspektren danke ich Herrn H. Bartholomä.

3.5.3. GUINIER-Röntgendiagramme

Zur Aufnahme der Pulverdiagramme diente eine GUINIER-Kamera der Firma ENRAF-NONIUS (CuK_α-Strahlung, Quarz-Monochromator). Dazu wurden die feinverriebenen Substanzen unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß in dünne Glaskapillaren von 0,3 mm Durchmesser abgefüllt und unter trockenem Stickstoff abgeschmolzen.

In Tabelle 15 sind die 4Θ-Werte aus dem Guinier-Pulverdiagramm der Verbindung $Cl_3VNC_6H_5$ aufgelistet. Aus den in 2.3.3.3. im Allgemeinen Teil beschriebenen Gründen war eine Indizierung nicht möglich.

Tabelle 15: Guinier-Aufnahme von $Cl_3VNC_6H_5$

Reflex	4Θ	Reflex	4Θ
1	20,81	13	60,31
2	21,21	14	62,18
3	21,70	15	62,87
4	23,05	16	65,05
5	32,82	17	67,09
6	34,17	18	70,77
7	35,11	19	73,59
8	35,96	20	75,47
9	36,86	21	83,36
10	40,26	22	98,86
11	42,62	23	99,88
12	48,91	24	101,67

3.5.4. BUERGER-Präzessionsdiagramme

Die Einkristallaufnahmen der Verbindungen wurden auf den folgenden Geräten aufgenommen:

BUERGER-Kamera der Firma HUBER

BUERGER-Kamera der Firma ENRAF-NONIUS

Die vollständige Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse scheiterte daran, daß sich die Kristalle vor Fertigstellung der Aufnahmen zersetzten.

Z U S A M M E N F A S S U N G

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Metallchlorid-Nitrenverbindungen des Molybdäns, Wolframs und Vanadiums durch direkte Umsetzung darzustellen. Es sollte versucht werden, die kurzlebigen Nitrene durch Metallhalogenide abzufangen und am Metallzentrum zu stabilisieren. Als Nitrenquelle dienten Phenyl- und Tolylazid, die sich durch thermische oder photolytische Zersetzung leicht zu Nitrenen zersetzen lassen.

Bei der Reaktion von $MoCl_5$ mit Phenylazid zeigt sich jedoch, daß die Azide schon unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur N_2 abspalten, daß ein Reaktionsverlauf über freie Nitrene nicht angenommen werden kann. Als störend erweist sich bei dieser Umsetzung vor allem die chlorierende Wirkung des Metallchlorids, außerdem führt die Anwesenheit des Metallchlorids zu einer Polymerisierung des aromatischen Restes, so daß ein Produktgemisch entsteht, in dem eine Molybdänhalogenid-Nitrenverbindung nur schwer nachgewiesen werden kann. IR-spektroskopische Untersuchungen deuten allerdings auf das Vorhandensein einer linearen Mo≡N-R-Gruppierung hin.

Wie beim $MoCl_5$ läßt sich auch bei Umsetzungen von WCl_6 mit Organylaziden ein Reaktionsverlauf über freie Nitrene ausschließen. Die Azide spalten bei der Zugabe zu einer WCl_6-Lösung schon bei Zimmertemperatur N_2 ab. Im Gegensatz zum $MoCl_5$ können hier jedoch definierte Produkte

erhalten werden. Es entstehen die Wolfram-Nitren-Komplexe $WCl_2(NC_6H_5)_2$ und WCl_2(N-Tolyl)$_2$. Daneben kann zumindest bei der Umsetzung mit Tolylazid die Verbindung WCl_4(N-Tolyl) massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Aus IR-Spektren läßt sich schließen, daß eine der W-N-R-Gruppen linear angeordnet ist, während die zweite gewinkelt vorliegt. Im ersten Fall wird dabei eine W-N-Dreifachbindung ausgebildet,und es entsteht eine den Carbinkomplexen analoge Nitren-Form W≡N-R. Im zweiten Fall verbleibt ein freies Elektronenpaar am nunmehr sp^2-hybridisierten Stickstoffatom, so daß nur eine W-N-Doppelbindung entsteht ($W{=}\bar{N}\diagdown_R$). Grund für die Abwinkelung des zweiten Nitrenliganden ist das Erreichen einer 18-Elektronenkonfiguration für das Zentralatom bereits ohne Verwendung des freien Elektronenpaars am sp^2-hybridisierten Stickstoffatom. Auffallend ist, daß eine Chlorierung des Aromaten durch das WCl_6 nicht stattfindet.

Auch mit VCl_4 setzen sich die Arylazide schon bei Raumtemperatur zu Metallchlorid-Nitrenverbindungen um, wobei gleichzeitig eine starke Chlorierung des aromatischen Restes zu beobachten ist. So fällt bei der Reaktion des VCl_4 mit p-Tolylazid als Hauptprodukt der Nitrenkomplex $Cl_3VNC_6H_3ClCH_3$ an. Dagegen kann bei der Umsetzung mit Phenylazid die Chlorierung durch Anwendung eines großen Überschusses an Azid fast vollständig auf an der Reaktion nicht beteiligtes Azid übertragen

werden. Als Produkt entsteht die Verbindung Vanadium-Phenylnitren-trichlorid $Cl_3VNC_6H_5$.

Durch Sublimation im Vakuum bei 60°C erhält man zwar große Kristalle, diese erwiesen sich allerdings bisher als nicht geeignet zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse. Über die Anordnung der V-N-C-Gruppe lassen sich deshalb nur aus den IR-Spektren Aussagen machen, die im Vergleich mit analogen Verbindungen auf eine lineare Gruppierung hinweisen.

Abschließend läßt sich sagen, daß die Umsetzung von Arylaziden mit Metallhalogeniden zu Metallchlorid-Nitren-Komplexen führt. Ein Reaktionsverlauf über freie Nitrene ist jedoch nach den in dieser Arbeit gemachten Erfahrungen auszuschließen.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) J.STRÄHLE und K.DEHNICKE, Z. Anorg. Allg. Chem. 338, 287 (1965)

2) N.A.MILAS und M.I.ILIOPULOS, J. Amer. Chem. Soc. 81, 6089 (1959)

3) A.F.CLIFFORD und C.S.KOBAYASHI, Inorg. Synth. 6, 204 (1960)

4) A.O.CHONG, K.OSHIMA und K.B.SHARPLESS, J. Amer. Chem. Soc. 99, 3420 (1977)

5) D.C.BRADLEY und I.M.THOMAS, Can. J. Chem. 40, 1355 (1962)

6) J.CHATT und G.A.ROWE, J. Chem. Soc. 1962, 4019

7) J.CHATT, J.D.GARFORTH, N.P.JOHNSON und G.A.ROWE, J. Chem. Soc. 1964, 1012

8) D.C.BRADLEY und I.M.THOMAS, Proc. Chem. Soc., London 1959, 225

9) W.A.NUGENT und B.L.HAYMORE, Coord. Chem. Rev. 31,2, 123 (1980)

10) A.SLAWISCH, Z. Anorg. Allg. Chem. 374, 291 (1970)

11) G.W.A.FOWLES, D.A.RICE und K.J.SHANTON, J. C. S. Dalton Trans. 1977, 2128

12) M.A.ANDREWS und H.D.KAESZ, J. Amer. Chem. Soc. 99, 6763 (1977)

13) R.R.SCHROCK und J.D.FELLMANN, J. Amer. Chem. Soc. 100, 3359 (1978)

14) M.J.GLINCHEY und F.G.A.STONE, J. C. S. Chem. Comm. 1970, 1265

15) L.V.VILKOV und I.I.NAZARENKO, Z. structurnoij. Chim. 8, 346 (1967)

16) D.P.STEVENSON und V.SCHOMAKER, J. Amer. Chem. Soc. 62, 1913 (1940)

17) G.E.MOORE und R.M.BADGER, J. Amer. Chem. Soc. 74, 6076 (1952)

18) J.HAASE, H.OBERHAMMER, W.ZEIL, O.GLEMSER und R.MEWS, Z. Naturforsch. 25a, 1997 (1970)

19) H.OBERHAMMER, Z. Naturforsch. 26a, 280 (1971)

20) R.N.BROWN, Acta crystallogr. (Copenhagen) 14, 711 (1961)

21) R.L.COOK und M.C.L.GERRY, J. Chem. Phys. 53, 2525 (1970)

22) J.STRÄHLE und H.BÄRNIGHAUSEN, Z. Anorg. Allg. Chem. 357, 325 (1968)

23) H.OBERHAMMER und J.STRÄHLE, Z. Naturforsch. 30a, 325 (1975)

24) K.DEHNICKE und W.LIEBELT, Z. Anorg. Allg. Chem. 453, 9 (1979)

25) G.BEINDORF, J.STRÄHLE, W.LIEBELT und F.WELLER, Z. Naturforsch. 35b, 153 (1979)

26) B.L.HAYMORE, E.A.MAATTA und R.A.D.WENTWORTH, J. Amer. Chem. Soc. 101, 2063 (1979)

27) M.DEKKER und G.R.KNOX, J. C. S. Chem. Comm. 1967, 1243

28) J.E.KMIECIK, J. Org. Chem. 30, 2014 (1965)

29) S.P.COUTTS und J.R.SWITEES, Aust. J. Chem. 19, 387 (1966)

30) L.HOESCH, Chemie i. u. Zeit 1976, Nr. 2, 54

31) S.CENINI und G.LA MONICA, Inorg. Chim. Acta 18, 279 (1976)

32) B.IDDON, O.METH-COHN, E.F.V.SCRIVEN, H.SUSCHITZKY und P.GALLAGHER, Angew. Chem. 91, 965 (1979)

33) P.KOVACIC und N.O.BRACE, J. Amer. Chem. Soc. 76, 5491 (1954)

34) P.KOVACIC und R.M.LANGE, J. Org. Chem. 30, 4251 (1965)

35) W.LWOWSKI, Nitrenes, 1. Auflage, Interscience Publishers, New York 1970

36) E.A.MAATTA und R.A.D.WENTWORTH, Inorg. Chem. 18, 2409 (1979)

37) L.J.BELLAMY, Infrared Spectra of Complex Molecules, Vol. 1, 3. ed., London 1975

38) K.DEHNICKE und J.STRÄHLE, Z. Anorg. Allg. Chem. 339, 171 (1965)

39) J.STRÄHLE, U.WEIHER und K.DEHNICKE, Z. Naturforsch. 33b, 1347 (1978)

40) K.DEHNICKE und W.KOLITSCH, Z. Naturforsch. 32b, 1485 (1977)

41) W.KOLITSCH und K.DEHNICKE, Z. Naturforsch. 25b, 1080 (1970)

42) K.DEHNICKE und U.WEIHER, Z. Anorg. Allg. Chem. 456, 71 (1979)

43) U.WEIHER und K.DEHNICKE, Z. Anorg. Allg. Chem. 457, 105 (1979)

44) G.W.A.FOWLES, D.A.RICE und K.J.SHANTON, J. C. S. Dalton Transf. 1977, 1212

45) G.L.HILLHOUSE und B.L.HAYMORE, J. Organometallic Chem. 162, C 23 (1978)

46) A.F.SHIHADA, Z. Anorg. Allg. Chem. 408, 9 (1974)

47) A.SLAWISCH, Naturwissenschaften 56, 369 (1969)

48) W.NUGENT und R.L.HARLOW, J. C. S. Chem Comm. 1979, 342

49) A.J.LEFFLER und R.PENQUE, Inorg. Synth. 12, 187 (1970)

50) G.BRAUER, Handbuch d. Präparativen Anorg. Chemie, 2. Aufl., Bd. II, S. 1239, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1962

51) P.GROSS und C.HAYMAN, Trans. Faraday Soc. 60, 45 (1964)

52) O.DIMROTH, Chem. Ber. 35, 1032 (1902)

53) K.CLUSIUS und M.VECCHI, Helv. Chim. Acta 39, 1469 (1956)

54) W.SCHÖNINGER, Mikrochim. Acta 1955, 123

L E B E N S L A U F

Am 20. Oktober 1949 wurde ich als Sohn des Verwaltungsbeamten Gerhard Künzel und seiner Ehefrau Marta, geb. Weber, in Großgartach geboren. Dort besuchte ich von 1956 bis 1960 die Volksschule. 1960 trat ich in das Justinus-Kerner-Gymnasium in Heilbronn ein, wo ich 1968 das Abitur ablegte.

Meinen Wehrdienst leistete ich von Oktober 1968 bis März 1970 in Külsheim und Bad Mergentheim.

Im Sommersemester 1970 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Tübingen. Im Oktober 1972 legte ich die Diplom-Vorprüfung ab, die mündliche Hauptdiplomprüfung erfolgte im Dezember 1975. Von Januar bis Juli 1976 fertigte ich am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität Tübingen meine Diplomarbeit über "Untersuchungen an Metallhalogenid-Graphit-Einlagerungsverbindungen" an. Dieser schloß sich von Oktober 1976 bis November 1980 unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. J. Strähle die Doktorarbeit über das Thema "Reaktionen von Arylaziden mit Metallchloriden" an.

Seit Juni 1977 bin ich wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie I der Universität Tübingen.
Im Mai 1975 heiratete ich die Übersetzerin Sabine Nietzschmann. Wir haben zwei Kinder.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich den Professoren und Dozenten:

E.Bayer, W.Braun, G.Häfelinger, M.Hanack, G.Jung, S.Kemmler-Sack, W.Kraus, H.Krüger, D.Krug, U.Kunze, E.Lindner, I.-P.Lorenz, H.Mauser, E.Müller, D.Oelkrug, H.Oberhammer, G.Pausewang, A.Rieker, W.Rüdorff, W.Rundel, F.Seelig, J.Strähle, E.Stumpp, H.Suhr, W.Voelter und W.Zeil.

ifo druck
laubanger 15
8600 bamberg
tel.: 0951/64321